UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

TESIS DOCTORAL

Tratamientos de Oxidación Química Basados en Radiación UV/C y/o Monopersulfato Potásico para la Eliminación de Compuestos Farmacéuticos en Agua

Maria Teresa Borralho Marques dos Carvalhos

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA FÍSICA

2012

UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

TESIS DOCTORAL

Tratamientos de Oxidación Química Basados en Radiación UV/C y/o Monopersulfato Potásico para la Eliminación de Compuestos Farmacéuticos en Agua

Maria Teresa Borralho Marques dos Carvalhos

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA FÍSICA

LOS DIRECTORES

Dr. D. Francisco Javier Rivas Toledo

Profesor Titular de Universidad

Dra. Dña. Olga Gimeno Gamero

Profesora Contratada Doctor de Universidad

2012

À minha mãe,

a meus tios, Maria Beatriz e Mário e

ao António

AGRADECIMENTOS

Após ter terminado este trabalho quero agradecer a todos, que directa ou indirectamente permitiram que se concretizasse.

Os meus primeiros agradecimentos são dirigidos aos Tutores e Directores da presente investigação:

Ao Prof. Dr. D. Javier Rivas Toledo, o meu sincero agradecimento pela confiança demonstrada ao me ter aceite no seu grupo de trabalho, pela sua permanente disponibilidade, orientação e ajuda que me prestou. Os seus conhecimentos e capacidade de trabalho foram exemplo para mim.

À Dra. Olga Gimeno Gamero que com toda a sua disponibilidade, calma, simpatia e conhecimentos transmitidos ao longo de todo o trabalho e em especial, no início, foram indispensáveis.

Ao Prof. Dr. D. Fernando Beltrán, Director do Departamento de Ingeniería Química y, Química Física por me ter aceite no seu departamento e me ter proporcionado as melhores condições, tanto de trabalho como humanas para a sua prossecução.

A todos os Professores do Departamento de Ingeniería Química y Química Física, e em especial à Dra Eva Rodriguez por me terem acolhido tão amistosamente.

A todos os meus colegas do Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Angél, Almudena, Sagasti, Lupe, Miriam, Glória Vicente, Núria, Glória Roldan e mais recentemente Azahra, Juan Carlos, Fany, Paco e Diego por poder contar sempre com a sua simpatia e ajuda. Sem eles teria sido mais difícil.

À Ana, companheira desta caminhada, foi muito importante ter, sempre, o seu apoio e amizade.

Aos meus amigos da *ESAB*, Fátima, Adelaide, Anabela e Conceição pelo incentivo e amizade que sempre demonstraram e em especial à primeira porque a decisão de estudar em Espanha se deve, em grande medida, ao seu conselho.

E finalmente, ao meu "núcleo duro", minha mãe, meus tios Mário e Maria Beatriz, meu irmão João e ao António por todo suporte emocional e incentivo que, ao longo da minha vida, me têm proporcionado.

Quero também agradecer à instituição, onde sou docente, *Instituto Politécnico de Beja- Escola Superior Agrária* pelas facilidades que me concedeu durante a realização deste trabalho.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS i

ÍNDICE iii

ÍNDICE DE FIGURAS ix

ÍNDICE DE TABELAS xi

RESUMEN xiii

RESUMO xxi

1. JUSTIFICAÇÃO E OBJECTIVOS DA TESE 1

2. INTRODUÇÃO 5

2.1. GENERALIDADES 5

2.1.1. O CICLO DA ÁGUA 5

2.2. POLUIÇÃO DA ÁGUA 7

2.2.1. NATUREZA DOS POLUENTES 9

2.3. CONCEITO DE QUALIDADE DA ÁGUA 18

2.3.1. LEGISLAÇÃO APLICÁVEL 19

2.4. TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS 27

2.4.1. ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS (ETARs) 28

2.5. PROBLEMÁTICA DOS POLUENTES/CONTAMINANTES EMERGENTES .. 36

2.5.1. CONTAMINANTES EMERGENTES E DISRUPÇÃO ENDÓCRINA 37

2.5.2. CONTAMINANTES EMERGENTES 39

2.5.2.1. RETARDANTES DE CHAMA BROMADOS 39

2.5.2.2. CLOROALCANOS 40

2.5.2.3. PESTICIDAS POLARES E METABÓLITOS 41

2.5.2.4. COMPOSTOS PERFLUORADOS 41

2.5.2.5. FÁRMACOS E DROGAS ILÍCITAS 42

2.6. PRESENÇA DE COMPOSTOS FARMACÊUTICOS/EDCs EM ÁGUAS RESIDUAIS 49

2.7. TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DE ÁGUAS RESIDUAIS E A REMOÇÃO DE COMPOSTOS FARMACÊUTICOS/ EDCs 51

2.8. MÉTODOS AVANÇADOS DE ELIMINAÇÃO DE COMPOSTOS FARMACÊUTICOS/EDCs 58

2.8.1. PROCESSOS FÍSICOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS/EDCs 58

2.8.1.1. ADSORÇÃO EM CARVÃO ACTIVADO 58

2.8.1.2. REMOÇÃO POR MEMBRANAS 60

2.8.2. PROCESSOS BIOLÓGICOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS/EDCs 62

2.8.2.1. TECNOLOGIA DE BIOREACTORES COM MEMBRANA, (MBR) 62

2.8.2.2. BIOAUMENTAÇÃO 65

2.8.3. PROCESSOS QUÍMICOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS/EDCs 66

2.8.3.1. CLORAÇÃO 66

2.8.3.2. OZONIZAÇÃO 67

2.8.4. PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POAs) 71

2.8.4.1. RADIAÇÃO UV 73

2.8.4.1.1. RADIAÇÃO UV/PROMOTORES 78

2.8.4.1.1.1. RADIAÇÃO UV/H_2O_2 78

2.8.4.1.1.2. UV/ PERCARBONATO DE SÓDIO 81

2.8.4.1.1.3. UV/ SISTEMAS BASEADOS EM IÕES PERSULFATO 83

2.8.4.2. FOTOCATÁLISE 86

2.8.4.2.1. FOTOCATÁLISE HOMOGÉNEA 86

2.8.4.2.1.1. PROCESSO FENTON 86

2.8.4.2.1.2. M^{n+}/OXONE® 90

2.8.4.2.2. FOTOCATÁLISE HETERÓGENEA 92

2.9. BIBLIOGRAFIA 95

3. MATERIAIS E MÉTODOS 121

3.1. COMPOSTOS FARMACÊUTICOS E REAGENTES..... 121

3.1.1. COMPOSTOS FARMACÊUTICOS SELECCIONADOS..... 121

3.1.2. REAGENTES UTILIZADOS 125

3.2. INSTALAÇÕES E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 127

3.2.1. ENSAIOS DE FOTÓLISE (ARTIGO I, ARTIGO II, ARTIGO III, ARTIGO IV E COMUNICAÇÃO I) 127

3.2.2. ENSAIOS COM OXONE® 128

3.2.2.1. ENSAIOS COM OXONE® EFECTUADOS EM REGIME DESCONTÍNUO, (COMUNICAÇÃO II E COMUNICAÇÃO III)..... 128

3.2.2.2. ENSAIOS COM OXONE® EFECTUADOS EM REGIME SEMICONTÍNUO, (ARTIGO V)..... 129

3.2.3. SÍNTESE DO CATALISADOR HETEROGÉNEO, PEROVSKITA, ($LATI_{0.15}CU_{0.8}5O_3$), (COMUNICAÇÃO II) 130

3.3. MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS 130

3.3.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS ÓPTICOS DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL 130

3.3.2. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE EXTINÇÃO MOLAR DOS COMPOSTOS FARMACÊUTICOS 131

3.3.3. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS FARMACÊUTICOS 131

3.3.4. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL, (COT) 133

3.3.5. DETERMINAÇÃO DA CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO, (CQO)..... 134

3.3.6. DETERMINAÇÃO DA CARÊNCIA BIOQUÍMICA DE OXIGÉNIO, (CBO_5)..... 134

3.3.7. DETERMINAÇÃO DA ABSORVÂNCIA A λ=254 nm 135

3.3.8. DETERMINAÇÃO DO pH 136

3.3.9. DETERMINAÇÃO DA TUBIDEZ 136

3.3.10. DETERMINAÇÃO DOS SÓLIDOS TOTAIS 136

3.3.11. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2, DE OXONE® E PERCARBONATO DE SÓDIO 136

3.4. BIBLIOGRAFIA 138

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 141

ARTÍCULO I

"INFLUENCE OF OXYGEN AND FREE RADICALS PROMOTERS ON THE UV-254 NM PHOTOLYSIS OF DICLOFENAC" 143

4.1. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN DE DICLOFENACO 145

4.1.1. PARÁMETROS FOTOQUÍMICOS DE LA INSTALACIÓN 145

4.1.2. FOTOLISIS DE DICLOFENACO 147

4.1.2.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE DICLOFENACO 147

4.1.2.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO 148

4.1.2.3. DETERMINACIÓN DE RENDIMIENTOS CUÁNTICOS 148

4.1.3. FOTOLISIS DE DICLOFENACO EN PRESENCIA DE PROMOTORES 149

COMUNICACIÓN I

"AQUEOUS RANITIDINE ELIMINATION IN PHOTOLYTIC PROCESSES" 157

4.2. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN DE RANITIDINA 159

4.2.1. FOTOLISIS DE RANITIDINA 159

4.2.2. DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO CUÁNTICO 159

4.2.3. FOTOLISIS DE RANITIDINA EN PRESENCIA DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO 161

4.2.4. FOTOLISIS DE RANITIDINA EN PRESENCIA DE DIÓXIDO DE TITANIO 161

ARTÍCULO II

"UV-C RADIATION BASED METHODS FOR AQUEOUS METOPROLOL ELIMINATION" 167

4.3. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN DE METOPROLOL 169

4.3.1. FOTOLISIS DE METOPROLOL 169

4.3.1.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE METOPROLOL 169

4.3.1.2. DETERMINACIÓN DE RENDIMIENTO CUÁNTICO 170

4.3.2. FOTOLISIS DE METOPROLOL EN PRESENCIA DE PROMOTORES DE RADICALES HIDROXILO 170

4.3.2.1. ADICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO 170

4.3.2.2. ADICIÓN DE PERCARBONATO DE SODIO 171

4.3.2.3. ADICIÓN DE MONOPERSULFATO POTÁSICO 172

4.3.2.4. FOTOCATALISIS DE METOPROLOL EN PRESENCIA O AUSENCIA DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO 172

4.3.2.5. APLICACIÓN DEL PROCESO FOTO-FENTON 172

ARTÍCULO III

"UV-C PHOTOLYSIS OF ENDOCRINE DISRUPTORS. THE INFLUENCE OF INORGANIC PEROXIDES" 179

4.4. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN DE NORFLOXACINA, DOXICICLINA Y ÁCIDO MEFENÁMICO 181

4.4.1. FOTOLISIS DE NORFLOXACINA, DOXICICLINA Y ÁCIDO MEFENÁMICO 182

4.4.2. FOTOLISIS DE NORFLOXACINA, DOXICICLINA Y ÁCIDO MEFENÁMICO EN PRESENCIA DE PROMOTORES 184

ARTÍCULO IV

"UV-C AND UV-C /PEROXIDE ELIMINATION OF SELECTED PHARMACEUTICALS IN SECONDARY EFFLUENTS" 191

4.5. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN DE MEZCLAS DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS 193

4.5.1. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FOTOLÍTICOS 193

4.5.2. FOTOLISIS DE UNA MEZCLA DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN AGUA ULTRAPURA 194

4.5.3. FOTOLISIS DE UNA MEZCLA DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN UN EFLUENTE SECUNDARIO 195

4.5.3.1. FOTOLISIS DE UNA MEZCLA DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN UN EFLUENTE SECUNDARIO EN PRESENCIA DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO 196

4.5.3.2. FOTOLISIS DE UNA MEZCLA DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN UN EFLUENTE SECUNDARIO EN PRESENCIA DE MONOPERSULFATO POTÁSICO 197

COMUNICACIÓN II

"CATALYTIC DECOMPOSITION OF POTASSIUM MONOPERSULFATE. INFLUENCE OF VARIABLES" 205

COMUNICACIÓN III

"CATALYTIC DECOMPOSITION OF POTASSIUM MONOPERSULFATE. THE KINETCS" 205

4.6. USO DE OXONE® EN LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN AUSENCIA DE RADIACIÓN 207

4.6.1. DESCOMPOSICIÓN DE MONOPERSULFATO POTÁSICO EN PRESENCIA DEL CATALIZADOR HETERÓGENO PEROVSKITA 210

ARTÍCULO V

"AQUEOUS PHARMACEUTICAL COMPOUNDS REMOVAL BY POTASSIUM MONOPERSULFATE. UNCATALYZED AND CATALYZED SEMICONTINUOUS EXPERIMENTS" 221

4.7. OXIDACIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS MEDIANTE MONOPERSULFATO POTÁSICO EN PRESENCIA O AUSENCIA DE Co(II) 223

4.7.1. REACCIONES EN AUSENCIA DE Co(II) 223

4.7.2. REACCIONES EN PRESENCIA DE Co(II) 225

4.8. BIBLIOGRAFIA 237

5. CONCLUSÕES 241

TABELA DE SIGLAS 247

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Ciclo da água. 6
Figura 2.2. Disponibilidade de água doce mundial em 1995. 7
Figura 2.3. Ocorrência e percepção de problemas de poluição hídrica importantes..... 10
Figura 2.4. Conceito de substância prioritária. 20
Figura 2.5. Esquema geral de uma Estação deTratamento de Águas Residuais, (ETAR). 30
Figura2.6. Panorama dos contaminantes emergentes em águas de abastecimento e disrupção/perturbação endócrina. 37
Figura 2.7. Possiveis rotas de exposição do meio hidríco à contaminação por produtos farmacêuticos. 44
Figura 2.8. Classes de produtos farmacêuticos detectados no meio aquático..... 45
Figura 2.9. Mecanismos propostos para a fotólise, em presença de oxigénio, de compostos aromáticos policíclicos 75
Figura 2.10. Mecanismo de reacção da matéria orgânica na presença de radiação UV e H_2O_2 79
Figura 2.11. Representação esquemática do efeito da radiação UV, em meio aquoso contendo matéria orgânica e patículas de catalisador TiO_2 94
Figura 3.1. Estrutura molecular do diclofenac. 121
Figura 3.2. Estrutura molecular do ácido mefenâmico. 122
Figura 3.3. Estrutura molecular do ketorolac..... 122
Figura 3.4. Estrutura molecular do metoprolol. 122
Figura 3.5. Estrutura molecular da ranitidina. 123
Figura 3.6. Estrutura molecular da norfloxacina..... 123
Figura 3.7. Estrutura molecular da doxiciclina. 124
Figura 3.8. Estrutura molecular da antipirina. 124
Figura 3.9. Estrutura molecular do acetominofeno. 124
Figura 3.10. Estrutura molecular da cafeína. 125
Figura 3.11. Representação esquemática do reactor utilizado nos ensaios de fotólise. 127
Figura 3.12. Instalação experimental para os ensaios com Oxone® em regime descontínuo. 129
Figura 3.13. Analisador SHIMADZU utilizado para determinação de COT. 133

Figura 3.14. Digestor e fotómetro utilizados na determinação experimental da CQO das amostras. 134
Figura 3.15. Equipamento St-OxiTop utilizado para a determinação experimental da CBO_5. 134
Figura 4.1. Simulación de la descomposición catalítica de Oxone®. 209
Figura 4.2. Simulación de la descomposición catalítica de Oxone® mediante Co(II). 210
Figura 4.3. Remoción individual de farmacéuticos por monopersulfato potásico en la presencia de Co(II). Análisis de sensibilidad de la modelización.. 227

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Classificação dos principais poluentes (Anexo VIII da Directiva 2000/60/CE). 11

Tabela 2.2. Principais grupos de poluentes, efeitos deles decorrentes e origens mais usuais. 12

Tabela 2.3. Origens de poluição. 17

Tabela 2.4. Normas de qualidade ambiental para substâncias prioritárias e para outros poluentes (Directiva 2008/105/CE- Anexo I). 21

Tabela 2.5. Substâncias prioritárias (Anexo II, da Directiva 2008/105/CE). 24

Tabela 2.6. Lista das substâncias sujeitas a revisão para eventual identificação como substâncias prioritárias ou substâncias perigosas prioritárias (Anexo III, da Directiva 2008/105/CE). 26

Tabela 2.7. Sistemas de tratamento, operações e processos unitários aplicados em águas residuais. 29

Tabela 2.8. Concentrações detectadas de alguns produtos farmacêuticos de grande consumo, reportados na literatura, para diferentes meios hidrícos. 46

Tabela 2.9. Tecnologias baseadas em processos avançados de oxidação mais usadas em tratamento de águas. 72

Tabela 3.1. Condições operacionais, para análise em HPLC, nos diferentes ensaios efectuados. 132

Tabela 3.2. Tempos de retenção para os compostos acetominofeno, cafeína, antipirina, doxiciclina e ketorolac e respectivos tempos de análise em HPLC para os ensaios efectuados neste trabalho. 133

Tabela 3.3. Relação entre a CBO_5 estimada, o volume de água residual incubada e o factor de correcção. 135

Tabla 4.1. Rendimientos cuánticos obtenidos. 148

Tabela 4.2. Absortividad y rendimiento cuântico a 254nm para los compuestos investigados. 183

RESUMEN

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo exponer sucintamente los resultados obtenidos en el trabajo de investigación realizado con el título "**Tratamientos de oxidación química basados en radiación UV/C y/o monopersulfato potásico para la eliminación de compuestos farmacéuticos en agua**" y ha sido realizada en el Departamento de Ingeniería Química y Química Física de la Universidad de Extremadura (Badajoz).

Este trabajo se encuadra en el área de conocimiento de la ingeniería química aplicada a la problemática ambiental.

El interés de esta investigación radica en la necesidad de encontrar soluciones a la problemática de conservación de la calidad de los recursos hídricos/reutilización de aguas, sobre todo en presencia de determinados contaminantes designados "contaminantes emergentes". Éstos han sido identificados en aguas residuales, superficiales, subterráneas e incluso de consumo, gracias al desarrollo, en los últimos años, de métodos analíticos que permiten su detección.

Estos "nuevos" contaminantes están relacionados con hábitos de la sociedad actual, que incluyen el consumo a gran escala de productos de limpieza doméstica, productos de higiene personal, productos farmacéuticos, etc.

Este tipo de compuestos suscitan gran interés científico debido al casi desconocimiento de sus efectos en los procesos de tratamiento de aguas, en locales de descarga y, generalmente, en el medio ambiente y en la salud humana. Sin embargo, ya hay evidencias de que presentan, entre otras, actividad de desregulación endócrina. Ésta provoca alteraciones en el crecimiento, desarrollo, reproducción y/o comportamiento de los organismos vivos.

Los "contaminantes emergentes", en su forma original o como metabolitos, acaban por ser descargados, por cualquier motivo, en las ETAR (Estaciones de Tratamiento de Aguas Residuales) y se caracterizan, básicamente, por su baja concentración en el caudal global y por su presentación en mezclas multicomponentes resistentes a los tratamientos convencionales ministrados.

Este proyecto de tesis tuvo como intención concluir sobre la eficacia de los sistemas de oxidación basados en la radiación ultravioleta (UV-C 254nm) para eliminación de compuestos farmacéuticos. Así, para su concretización, se realizaron experimentos de tratamiento con fotólisis simple y combinada con peróxidos inorgánicos en presencia o ausencia de catalizadores.

De este modo, se consideró la posibilidad de testar una gama de EDCs modelo que representasen las diversas familias de compuestos farmacéuticos. Se escogieron los siguientes:

– Antiinflamatorios no esteroides: diclofenaco, ácido mefenámico y ketorolac.

– β-bloqueantes: metoprolol.

– Antagonistas H_2: ranitidina.

– Analgésicos: antipirina y acetaminofeno.

– Antibióticos: doxiciclina y norfloxacina.

Se utilizó también la cafeína en algunos experimentos por ser considerada un indicativo de contaminación asociado a las sociedades de consumo.

Empezó el trabajo con un abordaje al estudio de los compuestos de manera individual para hacer una aproximación del comportamiento de las diversas estructuras químicas a la acción de la radiación ultravioleta. Enseguida, se estudiaron mezclas de estos compuestos en soluciones acuosas ultrapuras y solubilizadas en efluente secundario.

Por último, se analizó el comportamiento del peróxido monopersulfato potásico, Oxone® como alternativa oxidante en el tratamiento de aguas.

Así se calculó, para los compuestos objetivo, a través de metodologías diversas, el parámetro fundamental en experimentos fotolíticos, el rendimiento cuántico. Fue también calculado el coeficiente extinción molar, (absortividad) que, en conjunto con el anterior es indicador, en principio, de la capacidad de fotodegradación de los compuestos.

Como para este tipo de procesos el efecto del oxigeno surge en la bibliografía como beneficioso, los rendimientos cuánticos “aparentes” fueron calculados en presencia de aire y de oxigeno.

El primer compuesto analizado fue el diclofenaco que, según la bibliografía, se degrada extensivamente en presencia de luz solar. De este modo, en los experimentos fotolíticos efectuados se procuró investigar el efecto de algunas variables operacionales,

como la presencia de aire, oxigeno y la concentración de contaminante. Se verificó un significativo efecto beneficioso de la presencia de oxigeno. En efecto, el tiempo de semivida del compuesto se redujo de 60 min para 10 min en los experimentos efectuados con la concentración más elevada de contaminante y los niveles de mineralización pasaron de 30% para 80%.

Se demostró que el proceso de degradación no sigue una cinética de 1ª orden. Fue calculado el rendimiento cuántico, que de acuerdo con las metodologías utilizadas y condiciones operacionales testadas originaron valores de ≈ 0,1-0,3 mol.Einstein^{-1}, lo que confirma su elevada fotoreactividad. Pero los resultados obtenidos evidencian también que el enfoque del cálculo de este parámetro, fundamental en estudios fotolíticos, debe tener en cuenta el comportamiento cinético del proceso reaccional, una vez que metodologías supuestamente semejantes originan valores diversos.

La adicción de promotores de radicales no mejoró la eficacia de remoción del diclofenaco.

Se siguió la ranitidina que, en las condiciones testadas, no fue sensible a la presencia de oxigeno y demostró ser también muy fotoreactiva (rendimiento cuántico de 0,049±0,004 mol Einstein $^{-1}$).

La adición de peróxido de hidrógeno demostró ser un acelerador del proceso de degradación del compuesto y relacionarse con la remoción de COT, que fue insignificante en los experimentos de fotólisis simple y en este caso alcanzó los 60% para la concentración de ranitidina de 1,0x10^{-4} M y H_2O_2 de 1,0x10^{-2} M. Se estableció una relación lineal entre la conversión de H_2O_2 y la eliminación de COT. Por el contrario, la conjunción de este promotor de radicales con el catalizador TiO_2 ejerció un efecto negativo cuando comparado con la acción del peróxido aisladamente.

El metoprolol fue testado como ejemplo de un compuesto refractario a procesos fotolíticos. En realidad, el bajo rendimiento cuántico calculado lo confirmó (≈ 5,0x10^{-3} mol Einstein^{-1} para pH neutros), así como los experimentos de fotodegradación. Para mejorar la eficiencia del proceso se testó la actividad del catalizador TiO_2 y de los promotores de radicales en la forma de peróxido de hidrógeno, percarbonato de sodio y monopersulfato potásico. Todos demostraron, en las condiciones testadas, ser más efectivos en la descomposición del producto farmacéutico, (por ejemplo, después de 180 min, 5,0x10^{-3} M de H_2O_2 eliminaron 5,0x10^{-4} M de metoprolol al contrario de los 10%-20% obtenidos en su ausencia). Sin embargo, la mineralización que fue insignificante

para la fotólisis simple se mantuvo baja (45% para el peróxido de hidrógeno y 30% para el TiO_2).

El intento siguiente fue el de combinar la potencial actividad de TiO_2 con el peróxido de hidrógeno con el propósito de obtener algún efecto sinérgico. Eso no sucedió, manteniéndose el valor de remoción de COT próximo de los 45%, aunque quedara demostrado que el TiO_2 aumentó la conversión de la H_2O_2. Este hecho sugiere alguna descomposición deficiente/secuestración del peróxido.

Como último intento de mejorar la mineralización de este compuesto se hicieron experimentos de Foto-Fenton. Éste conjuga el efecto de tres acciones: fotólisis directa, fotólisis del peróxido de hidrógeno y del reactivo Fenton. En las mejores condiciones utilizadas (C_0(Met)=5,0x10^{-4} M; C_{H2O2}=20,0x10^{-3}M; $C_{Fe}{}^{2+}$ =1,0x10^{-4} M) se obtuvo 70% de eliminación de COT y un rebajamiento significativo de la absorbancia.

La modelación del proceso reaccional en presencia de promotores de radicales se demostró poco adecuada para los resultados experimentales obtenidos con el peróxido de hidrógeno (constante de la reacción de los radicales hidroxilo con el metoprolol ≈3,0x$10^{8}$$M^{-1}s^{-1}$) haciendo prever eventuales fenómenos de secuestración por los productos intermediarios formados. Por otro lado, para el percarbonato de sodio el valor obtenido se situó en los 5,0x$10^{9}$$M^{-1}s^{-1}$, resultado típico de las reacciones entre radicales hidroxilo y compuestos orgánicos.

Se prosiguió con el estudio del comportamiento fotolítico del ácido mefenámico y de los antibióticos doxiciclina y norfloxacina. Los experimentos transcurrieron con inyección de oxigeno y demostraron que los compuestos son recalcitrantes a la fotodecomposición (remociones de, aproximadamente, 50% para la norfloxacina y ácido mefenámico y 20% para la doxiciclina, tras 2h de tratamiento).

El cálculo de los rendimientos cuánticos, que fue realizado recurriendo a dos enfoques que se revelaron concordantes, también lo confirmó (valores en el intervalo de 1,1x10^{-3} – 4,5x10^{-3}molEinstein^{-1}).

De este modo, un tratamiento más agresivo fue testado, con la adición de promotores de radicales, peróxido de hidrógeno y Oxone®. Éstos aumentaron significativamente la tasa de remoción de los tres compuestos, pero eso no tuvo repercusiones en los grados de mineralización alcanzados. Los experimentos de la doxiciclina con Oxone® demostraron que aquella se descompone inmediatamente, antes

mismo del inicio del proceso fotolítico. Esta constatación remite para la actividad de la molecula de monopersulfato sin radiación.

La modelación del proceso fotolítico en presencia de peróxido de hidrógeno fue hecha recurriendo a una secuencia de reacciones y a algunas aproximaciones que, de acuerdo con los resultados experimentales del experimento que obtuvo mejor performance para cada compuesto, demostraron concordancia aceptable. Las constantes cinéticas obtenidas, para el paso de formación de productos, por la acción de los radicales $HO^{\bullet}$ en los compuestos objetivo, fueron de $1{,}0x10^{9}M^{-1}s^{-1}$; $1{,}5x10^{9}M^{-1}s^{-1}$ y $11{,}0x10^{9}M^{-1}s^{-1}$ para la norfloxacina, la doxiciclina y el ácido mefenámico, respectivamente. Fue hecha también la modelación de la evolución de la conversión de H_2O_2, para las concentraciones más elevadas testadas, y los resultados obtenidos pueden considerarse aceptables.

Con la finalidad de transponer este estudio para condiciones más reales, los experimentos siguientes consistieron en testar el comportamiento fotolítico de mezclas de compuestos farmacéuticos en agua ultrapura y en efluente secundario real. Se utilizaron los compuestos siguientes: acetaminofeno, cafeína, antipirina, doxiciclina y ketorolac.

Los rendimientos cuánticos obtenidos, en agua pura, y en presencia de aire y oxigeno fueron generalmente bajos, lo que al principio indició que eran poco fotoreactivos. Sin embargo, la presencia de oxigeno estimuló de modo significativo el proceso, con excepción del ketorolac, que no fue afectado.

Los resultados de la acción fotolítica, en la mezcla de los cinco compuestos solubilizados en agua ultrapura y con oxigeno inyectado, evidenciaron señales de competición/interacción entre ellos. En realidad, si la actividad fotolítica se medir por el producto de sus parámetros fundamentales, es decir el rendimiento cuántico y coeficiente de extinción molar, se tendría la secuencia de reactividad siguiente:

doxiciclina ‹ acetominofeno ≈ ketorolac ‹ cafeína ‹‹ antipirina.

Sin embargo, la reactividad obtenida para la mezcla de compuestos de 5 ppm cada fue la siguiente:

doxiciclina ‹ cafeína ‹ ketorolac ‹ acetominofeno ‹‹ antipirina,

mientras que, para la mezcla de 15 ppm fue:

cafeína ‹ acetominofeno ≈ ketorolac ‹ doxiciclina ‹ antipirina.

Los experimentos que transcurrieron en efluente secundario real demostraron que la materia orgánica natural afecta el proceso reaccional, disminuyendo la degradación de los compuestos, con la excepción de la doxiciclina que vio aumentada su remoción.

De la misma manera que para los compuestos testados individualmente en agua pura, la adición de los promotores peróxido de hidrógeno y monopersulfato potásico a la mezcla de compuestos farmacéuticos en efluente secundario mejoró la performance de los compuestos menos reactivos, siendo que las eficiencias de remoción fueron más elevadas con el último promotor. Para los compuestos más reactivos, la antipirina y la doxiciclina, se verificó un efecto casi nulo para el primero y un efecto negativo para el segundo.

Los niveles de mineralización fueron siempre bajos, obteniéndose, para las condiciones más extremas, valores próximos de los 30%.

Con relación al estudio del comportamiento del peróxido monopersulfato potásico, como alternativa oxidante en el tratamiento de aguas, se realizaron experimentos en que el Oxone® fue solubilizado en agua ultrapura, en la presencia de distintos catalizadores. Pero, sólo el Co(II) y la perovskita evidenciaron tener actividad apreciable.

En lo que respecta al primero, el efecto de las principales variables involucradas: concentración de HSO_5^-, concentración de Co(II) y pH fueron evaluados y mostraron seguir una cinética de 1er orden, como la bibliografía sugiere. Sin embargo, se debe destacar el efecto del pH de la solución en el cálculo de estas constantes, una vez que, si no se lo considera, falsea los resultados. Como era esperado, la temperatura aumentó la velocidad de descomposición del monopersulfato, de acuerdo con la ley de Arrhenius, obteniéndose una energía de activación de, aproximadamente, 85 kJ/mol.

La utilización de perovskita, como coadyuvante de la descomposición del monopersulfato potásico, mostró ser promisora. En las condiciones testadas, la concentración inicial de monopersulfato no afecta a su descomposición, al contrario de la concentración de catalizador.

Estudiándose, experimentalmente, la influencia de las variables en la descomposición del monopersulfato potásico se procuró enseguida, hacer una aproximación al mecanismo reaccional de modo a permitir la modelación del sistema. El mecanismo propuesto para la descomposición de este oxidante, en la presencia de Co(II), incluye etapas de iniciación, propagación y terminación, pero no tuvo en cuenta, pasos que pueden suceder en situaciones específicas (descomposición ineficiente del

monopersulfato potásico, formación de complejos de cobalto, etc.). Las constantes de reacción fueron obtenidas en la literatura y/o recurriendo a la analogía del proceso con el tratamiento Fenton. El mecanismo describió razonablemente el comportamiento de la descomposición del oxidante, a pesar de las aproximaciones hechas en su concepción/aplicación.

Se hizo la simulación de la formación/desaparecimiento de los radicales hidroxilo y sulfato para distintas concentraciones de Co(II) y se obtuvo un perfil creciente de formación hasta la concentración de $2{,}0x10^{-4}$ M, observándose un decrecimiento después de este valor. Simultáneamente, a partir de este valor, la velocidad de desaparición aumentó sustancialmente.

Se hizo otro procedimiento similar, esta vez variando la concentración de monopersulfato, y su análisis llevó a conclusiones idénticas a las anteriores.

Por fin, la aplicación de este oxidante para remoción de compuestos farmacéuticos (antipirina, doxiciclina, ketorolac, acetominofeno y cafeína) en régimen semicontinuo, (con el intento de minimizar la descomposición deficiente asociada a altas concentraciones del monopersulfato y de catalizador, cuando fue necesario) mostró ser efectiva para los tres primeros compuestos, con la adición continua de Oxone®, 0,12 M, durante 90 min, con un caudal de 1ml/min y pH=2,1 y con tiempos de vida media inferiores a 35,15 y 110 min.

El aumento de pH también pareció ejercer un efecto positivo en la eficiencia del proceso, con excepción para la antipirina (sin efecto) y cafeína (efecto negativo).

Una cinética de 2º orden para los compuestos y monopersulfato mostró ser adecuada para hacer la modelación del comportamiento del sistema reaccional en la ausencia de catalizador.

Se calcularon los parámetros cinéticos para distintos pHs.

Con la presencia de catalizador, el proceso mejoró de forma significativa su eficacia, usando concentraciones menores de oxidante que en los experimentos hechos en la ausencia de cobalto. En realidad, se obtuvo la eliminación de la cafeína y del acetomonifeno para las concentraciones de Oxone® de 0,024M y 0,048 M, al final de 120 min. Estos compuestos se habían mostrado refractarios al tratamiento sin catalizador. El pH ejerció, del mismo modo, un efecto positivo.

Se intentó hacer la modelación del proceso, con base en el mecanismo reaccional propuesto anteriormente y ya teniendo en cuenta la eventual descomposición deficiente

del oxidante. La resolución del sistema de ecuaciones llevó a resultados aceptables, comparativamente a los obtenidos experimentalmente. Los valores de k_{Reg} utilizados en la simulación fueron: 0.35 $\pm$ 0.01 $M^{-1}s^{-1}$ para antipirina y acetaminofeno, 12.0 $\pm$ 1.1 $M^{-1}s^{-1}$ para doxiciclina y cafeina y 25.1 $\pm$ 3.5 $M^{-1}s^{-1}$ para ketorolac.

Quedó demostrada la importancia del paso reaccional de regeneración del Co(II) como decisivo del proceso global.

Ambos tipos de sistema estudiados (presencia o ausencia del catalizador) demostraron reducir el COT en extensiones distintas. De este modo, para el experimento en régimen semicontinuo, sin catalizador, y concentración de $1{,}0x10^{-2}$ M de Oxone® después de 2h de reacción se obtuvo una reducción de 15 a 40%, dependiendo del pH del medio. Sin embargo, la composición del efluente final afectó a la biodegradabilidad del agua residual doméstica sujeta a tratamiento primario, debido a las concentraciones elevadas de Oxone® que permanecieron en solución. Para las reacciones catalizadas, en régimen semicontinuo, la disminución de COT alcanzó los 55% (Oxone®=$2{,}0x10^{-3}$ M y Co(II)= $5{,}0x10^{-5}$ M) y el efluente final no pareció afectar a la biodegradabilidad del efluente primario testado.

RESUMO

A Tese de Doutoramento que se apresenta de seguida pretende expor, resumidamente, os resultados obtidos no trabalho de investigação realizado sob a designação "**Tratamientos de oxidación química basados en radiación UV/C y/o monopersulfato potásico para la eliminación de compuestos farmacéuticos en agua"** e foi realizado na Departamento de Ingeniería Química y Química Física da Universidad de Extremadura (Badajoz).

Este trabalho enquadra-se na área de conhecimento da engenharia química aplicada à problemática ambiental.

O interesse desta investigação radica na necessidade de encontrar soluções para a problemática da conservação da qualidade dos recursos hídricos/reutilização de águas, nomeadamente em termos da presença de determinados poluentes designados por "contaminantes emergentes". Estes têm sido identificados em águas residuais, superficiais, subterrâneas e inclusivamente de consumo graças ao desenvolvimento, nos últimos anos, de métodos analíticos que permitem a sua detecção.

Estes "novos" contaminantes estão associados aos hábitos da sociedade actual, que incluem o consumo em larga escala, de produtos de limpeza domésticos, produtos de cuidado pessoal, produtos farmacêuticos, etc.

Este tipo de compostos são alvo de grande interesse científico devido ao quase desconhecimento dos seus efeitos nos processos de tratamento de águas, nos locais de descarga e de um modo geral, no meio ambiente e saúde humana. Contudo, existem já evidências de que apresentam actividade, para além doutras, de desregulação endócrina. Esta, provoca alterações no crescimento, desenvolvimento, reprodução e ou comportamento dos organismos vivos.

Os "contaminantes emergentes", na forma original ou como metabólitos, acabam por ser descarregados, por qualquer razão, nas ETARs (Estações de Tratamento de Águas Residuais) e basicamente, caracterizam-se pela sua baixa concentração no caudal global e por se apresentarem em misturas multicomponentes resistentes aos tratamentos convencionais ministrados.

Este projecto de tese teve como finalidade concluir acerca da eficácia de sistemas de oxidação baseados na radiação ultravioleta (UV-C 254 nm) para eliminação de compostos farmacêuticos. Assim, para sua concretização, realizaram-se ensaios de

tratamento com fotólise simples e combinada com peróxidos inorgânicos na presença ou ausência de catalizadores.

Deste modo, considerou-se a possibilidade de testar uma gama de EDCs modelo que fossem representativas de diferentes famílias de compostos farmacêuticos. Escolheram-se os seguintes:

– Anti-inflamatórios não esteróides: diclofenac, ácido mefenâmico e ketorolac.

– β Bloqueantes: metoprolol.

– Antagonistas H_2: ranitidina.

– Analgésicos: antipirina e acetominofeno.

– Antibióticos: doxiciclina e norfloxacina.

Em alguns ensaios utilizou-se, também a cafeína, visto ser considerada um indicador de poluição exclusivamente antropogénica.

O trabalho iniciou-se abordando o estudo dos compostos de forma individual afim de ser feita uma aproximação ao comportamento das diferentes estruturas químicas à acção da radiação ultravioleta. Posteriormente, estudaram-se misturas destes compostos em soluções aquosas ultrapuras e solubilizados em efluente secundário.

Finalmente, analisou-se o comportamento do peróxido monopersulfato de potássio, Oxone® como alternativa oxidante no tratamento de águas.

Assim, para os compostos alvo, calculou-se, por metodologias diversas, o parâmetro fundamental em ensaios fotolíticos, o rendimento quântico. Foi também calculado, o coeficiente de extinção molar, (absortividade) que, juntamente com o anterior é indicador, à partida, da capacidade de fotodegradação dos compostos.

Como, para este tipo de processos, o efeito do oxigénio está reportado na bibliografia como benéfico, os rendimentos quânticos “aparentes” foram calculados na presença de ar e de oxigénio.

O primeiro composto a ser analisado foi o diclofenac que, de acordo com a bibliografia, é extensamente degradado na presença de luz solar: Assim, nos ensaios fotolíticos efectuados procurou-se investigar o efeito de algumas variáveis operacionais, como seja a presença de ar, de oxigénio e a concentração de contaminante. Constatou-se

um significativo efeito benéfico da presença de oxigénio. De facto, o tempo de semi-vida, do composto, reduziu-se de 60 min. para 10 min., nos ensaios efectuados com a concentração mais elevada de contaminante e os níveis de mineralização passaram de 30% para 80%.

Demonstrou-se que o processo de degradação não segue uma cinética de 1ª ordem. Foi calculado o rendimento quântico, que de acordo com as metodologias utilizadas e condições operacionais testadas originaram valores de ≈0,1-0,3mol.Einstein^{-1}, o que, confirma a sua elevada fotoreactividade. Porém, os resultados obtidos evidenciam, também, que a abordagem do cálculo deste parâmetro, fundamental em estudos fotóliticos tem de ter em conta o comportamento cinético do processo reaccional, visto que metodologias aparentemente equivalentes originam valores diversos.

A adição de promotores de radicais não melhorou a eficácia de remoção do diclofenac.

Seguiu-se a ranitidina, que, nas condições testadas, não foi sensível à presença de oxigénio, e mostrou ser também muito fotoreactiva (rendimento quântico de 0,049±0,004 mol Einstein $^{-1}$).

A adição de peróxido de hidrogénio mostrou ser um acelerador do processo de degradação do composto e estar directamente relacionado com a remoção de COT, que foi irrisória nos ensaios de fotólise simples e que neste caso atingiu os 60% para a concentração de ranitidina de 1,0x10^{-4} M e H_2O_2 de 1,0x10^{-2} M. Estabeleceu-se uma relação linear entre a conversão de H_2O_2 e a eliminação de COT. Pelo contrário, a conjunção deste promotor de radicais com o catalizador TiO_2 exerceu um efeito negativo, comparativamente à acção do peróxido isoladamente.

O metoprolol, foi testado, como exemplo de um composto refractário a processos fotolíticos. De facto, o baixo rendimento quântico calculado, confirmou-o (≈5,0x10^{-3}mol Einstein^{-1} para pH neutros), bem como os ensaios de fotodegradação. A fim de melhorar a eficiência do processo testou-se a actividade do catalizador TiO_2 e dos promotores de radicais na forma de peróxido de hidrogénio, percarbonato de sódio e monopersulfato de potássio. Todos mostraram, nas condições testadas, serem mais efectivos na decomposição do produto farmacêutico, (por exemplo, após 180 min., 5,0x10^{-3} M de H_2O_2 eliminaram 5,0x10^{-4} M de metoprolol ao contrário dos 10%-20% obtidos na sua ausência). Porém, a mineralização que foi insignificante para a fotólise

simples continuou a manter-se baixa (45% para o peróxido de hidrogénio e 30% para o TiO_2).

A tentativa seguinte foi a de combinar a potencial actividade de TiO_2 com o peróxido de hidrogénio a fim de obter algum efeito sinérgico. Tal não aconteceu, mantendo-se o valor de remoção de COT próximo dos 45%, se bem que ficasse demonstrado que o TiO_2 aumentou a conversão da H_2O_2. Este facto, sugere alguma decomposição deficiente/ sequestração do peróxido.

Como ultima tentativa de melhorar a mineralização deste composto, fizeram-se ensaios de Foto-Fenton. Este combina o efeito de três acções: fotólise directa, fotólise do peróxido de hidrogénio e do reagente Fenton. Nas melhores condições utilizadas (C_0(Met)=5,0x10^{-4} M; C_{H2O2}=20,0x10^{-3}M; C_{Fe}^{2+} =1,0x10^{-4} M) obteve-se 70% de eliminação de COT e um abaixamento significativo da absorvância.

A modelação do processo reaccional, na presença de promotores de radicais mostrou-se pouco adequada para os resultados experimentais obtidos com o peróxido de hidrogénio (constante da reacção dos radicais hidróxilo com o metoprolol ≈3,0x$10^8$$M^{-1}s^{-1}$) fazendo prever eventuais fenómenos de sequestração pelos produtos intermediários formados. Ao invés, para o percabonato de sódio o valor obtido situou-se nos 5,0x$10^9$$M^{-1}s^{-1}$, resultado típico das reacções entre radicais hidróxilo e compostos orgânicos.

Prosseguiu-se com o estudo do comportamento fotolítico do ácido mefenâmico e dos antibióticos, doxiciclina e norfloxacina. Os ensaios decorreram com injecção de oxigénio e mostraram que os compostos são recalcitrantes à fotodecomposição (remoções de, aproximadamente, 50% para a norfloxacina e ácido mefenâmico e 20% para a doxiciclina, após 2h de tratamento). O cálculo dos rendimentos quânticos, que foi feito recorrendo a duas abordagens que se mostraram concordantes, também o confirmou (valores no intervalo de 1,1x10^{-3} – 4,5x10^{-3}molEinstein^{-1}).

Assim, um tratamento mais agressivo foi testado, com a adição de promotores de radicais, peróxido de hidrogénio e Oxone®. Estes, aumentaram significativamente a taxa de remoção dos três compostos, mas tal não teve repercussões nos teores de mineralização alcançados. Os ensaios da doxiciclina com Oxone® mostraram que aquela se decompõe imediatamente, antes mesmo, do início do processo fotolítico. Esta constatação remete para o ataque directo feito pelo monopersulfato.

A modelação do processo fotolítico, na presença de peróxido de hidrogénio foi feita recorrendo a uma sequência de reacções e a algumas aproximações que, de acordo com os resultados experimentais do ensaio que obteve melhor performance, para cada composto, mostraram concordância aceitável. As constantes cinéticas obtidas, para o passo de formação de produtos, pela acção dos radicais $HO^{\bullet}$ nos compostos alvo, foram de $1{,}0x10^9$ $M^{-1}s^{-1}$; $1{,}5x10^9$ $M^{-1}s^{-1}$ e $11{,}0x10^9$ $M^{-1}s^{-1}$ para respectivamente, a norfloxacina, a doxiciclina e ácido mefenâmico. Foi feita, também, a modelação da evolução da conversão de H_2O_2, para as concentrações mais elevadas testadas, e os resultados obtidos podem considerar-se aceitáveis.

Com a finalidade de transpor este estudo para condições mais reais, os ensaios seguintes consistiram em testar o comportamento fotolítico de misturas de compostos farmacêuticos em água ultra pura e em efluente secundário real. Utilizaram-se os seguintes compostos: acetominofeno, cafeína, antipirina, doxiciclina e ketorolac.

Os rendimentos quânticos obtidos, em água pura, e na presença de ar e oxigénio foram de um modo geral baixos, o que à partida indiciou serem pouco fotoreactivos. Contudo a presença de oxigénio, estimulou significativamente o processo, exceptuando o ketorolac que não foi afectado.

Os resultados da acção fotolítica, na mistura dos cinco compostos solubilizados em água ultra pura e com oxigénio injectado, evidenciaram sinais de competição/interacção entre eles. De facto, se a actividade fotolítica for medida pelo produto dos seus parâmetros fundamentais, isto é rendimento quântico e coeficiente de extinção molar ter-se-ia a seguinte sequência de reactividade:

doxiciclina ‹ acetominofeno ≈ ketorolac ‹ cafeína ‹‹ antipirina.

Porém, a reactividade obtida para mistura dos compostos de 5 ppm cada, foi a seguinte:

doxiciclina ‹ cafeína ‹ ketorolac ‹ acetominofeno ‹‹ antipirina,

enquanto que, para a mistura de 15 ppm, foi de:

cafeína ‹ acetominofeno ≈ ketorolac ‹ doxicíclina ‹ antipirina.

Os ensaios que decorreram em efluente secundário real mostraram que a matéria orgânica natural afecta o processo reaccional, diminuindo a degradação dos compostos, com excepção da doxiciclina que viu aumentada a sua remoção.

Da mesma maneira, que para os compostos testados individualmente em água ultra-pura, a adição dos promotores peróxido de hidrogénio e monopersulfato de potássio à mistura de compostos farmacêuticos em efluente secundário melhorou a performance dos compostos menos reactivos, tendo as eficiências de remoção sido mais elevadas com o último promotor. Para os compostos mais reactivos, a antipirina e a doxiciclina, verificou-se um efeito quase nulo para o primeiro e um efeito negativo para o segundo

Os níveis de mineralização foram sempre baixos, tendo-se obtido, para as condições mais extremas, valores próximos dos 30%.

Relativamente ao estudo do comportamento do peróxido monopersulfato de potássio, como alternativa oxidante no tratamento de águas, realizaram-se ensaios em que o Oxone® foi solubilizado em água ultra pura, na presença de diferentes catalizadores. Porém, só o Co(II) e a perovskita evidenciaram ter actividade apreciável.

Quanto ao primeiro, o efeito das principais variáveis envolvidas: concentração de HSO_5^-, concentração de Co(II) e pH foram avaliados e mostraram seguir uma cinética de 1ª ordem, como a bibliografia sugere. Contudo, deve-se fazer sobressair o efeito do pH da solução no cálculo destas constantes, visto que, se não é considerado, falseia os resultados. Como era esperado, a temperatura aumentou a velocidade de decomposição do monopersulfato, de acordo com a lei de Arrhenius tendo-se obtido uma energia de activação de, aproximadamente de 85 kJ/mol.

A utilização de perovskita, como coadjuvante da decomposição do monopersulfato de potássio mostrou ser promissora. Nas condições testadas, a concentração inicial de monopersulfato não afecta a sua decomposição, ao contrário da concentração de catalisador.

Tendo-se estudado, experimentalmente, a influência das variáveis na decomposição do monopersulfato de potássio procurou-se de seguida, fazer uma aproximação ao mecanismo reaccional de modo a permitir a modelação do sistema. O mecanismo proposto para a decomposição deste oxidante, na presença de Co(II), incluiu etapas de iniciação, propagação e terminação, mas não teve em conta, passos que podem ocorrer em situações específicas (decomposição ineficiente do monopersulfato de

potássio, formação de complexos de cobalto, etc.). As constantes de reacção foram obtidas na literatura e/ou recorrendo à analogia do processo com o tratamento Fenton. O mecanismo descreveu razoavelmente o comportamento da decomposição do oxidante, apesar das aproximações feitas na sua concepção/aplicação.

Fez-se a simulação da formação/desaparecimento dos radicais hidróxilo e sulfato para diferentes concentrações de Co(II) e obteve-se um perfil crescente de formação até à concentração de $2{,}0 \times 10^{-4}$ M, observando-se um decréscimo após este valor. Simultaneamente, a partir deste valor, a velocidade de desaparecimento aumentou substancialmente.

Fez-se outro procedimento similar, desta vez fazendo variar a concentração de monopersulfato e a sua análise levou a conclusões idênticas às anteriores.

Finalmente, a aplicação deste oxidante para remoção de compostos farmacêuticos (antipirina, doxiciclina, ketorolac, acetominofeno e cafeína), em regime semícontínuo, (tentativa de minimizar a decomposição deficiente associada a altas concentrações do monopersulfato e de catalisador, quando foi caso disso) mostrou ser efectiva para os três primeiros compostos, com a adição contínua de Oxone®, 0,12 M, durante 90 min., com um caudal de 1ml/min e pH=2,1 e com tempos de meia vida inferiores a 35,15 e 110 min.

O aumento de pH, também pareceu exercer um efeito positivo na eficiência do processo, com excepção para a antipirina (sem efeito) e cafeína (efeito negativo).

Uma cinética de 2ª ordem para os compostos e monopersulfato mostrou ser adequada para fazer a modelação do comportamento do sistema reaccional na ausência de catalisador.

Calcularam-se os parâmetros cinéticos, para diferentes pHs.

Já na presença de catalisador, o processo melhorou significativamente a sua eficácia, usando concentrações menores de oxidante que nos ensaios feitos na ausência de cobalto. De facto, obteve-se a eliminação da cafeína e do acetomonifeno para as concentrações de Oxone® de 0,024M e 0,048 M, ao fim de 120 min. Estes compostos tinham-se mostrado refractários ao tratamento sem catalisador. O pH exerceu, da mesma maneira, um efeito positivo.

Tentou-se fazer a modelação do processo, com base no mecanismo reaccional proposto atrás e já tendo em conta a eventual decomposição deficiente do oxidante. A

resolução do sistema de equações levou a resultados aceitáveis, comparativamente aos obtidos experimentalmente. Os valores de k_{Reg} utilizados, na simulação foram: 0.35 $\pm$ 0.01 $M^{-1}s^{-1}$ para a antipirina e acetaminofeno, 12.0 $\pm$ 1.1 $M^{-1}s^{-1}$ para a doxiciclina e cafeina e 25.1 $\pm$ 3.5 $M^{-1}s^{-1}$ para o ketorolac.

Ficou demonstrado a importância do passo reaccional de regeneração do Co(II) como determinante do processo global

Ambos os tipos de sistema estudados (presença ou ausência de catalisador) demonstraram reduzir o COT em extensões diferentes. Assim, para o ensaio em regime semícontínuo, sem catalisador, e concentração de $1{,}0x10^{-2}$ M de Oxone® após 2h de reacção obteve-se uma redução de 15 a 40%, dependendo do pH do meio. Porém, a composição do efluente final afectou a biodegrabilidade de água residual doméstica sujeita a tratamento primário, devido às concentrações elevadas de Oxone® que permaneceram em solução. Para as reacções catalizadas, em regime semicontínuo, a diminuição de COT atingiu os 55%. (Oxone®=$2{,}0x10^{-3}$ M e Co(II)= $5{,}0x10^{-5}$ M) e o efluente final não pareceu ter a biodegradabilidade afectada.

1. JUSTIFICAÇÃO E OBJECTIVOS DA TESE

O desenvolvimento, no final do século passado, de novos e mais sensíveis métodos de análise permitiram detectar no meio ambiente, substâncias na ordem dos µg e ng. Dentro destas, podem-se referir os designados contaminantes emergentes que englobam uma vasta variedade de compostos químicos que possuem características muito diversas e na qual os produtos farmacêuticos se incluem. A atenção crescente sobre estes reside no facto de, apesar de serem detectados em baixas concentrações, possuem propriedades físico-químicas xenobióticas, são persistentes, produzem efeitos tóxicos, podem induzir a disrupção endócrina, são ubícuos, podem ser bioacumuláveis e os seus mecanismos de biodegradação e eliminação são pouco conhecidos.

A presença destes compostos, em meio aquático, torna necessário a existência de tratamentos adequados, tanto em águas destinadas a consumo humano como residuais. Estes, deverão permitir fornecer às populações água com qualidade adequada, permitir a sua reutilização e/ou poderem ter como destino final o meio aquático.

Constata-se que as estações de tratamento de águas residuais convencionais, se bem que permitam reduzir em maior ou menor grau a presença destes compostos, dependendo da sua configuração, propriedades e concentração dos compostos, etc., globalmente não são eficazes.

Os sistemas de depuração que utilizam tratamentos primários e secundários permitem separá-los por diferentes mecanismos. Estes podem ser de adsorção e partição, havendo assim, transferência para outro meio. Podem, igualmente, ser eliminados por processos biológicos de degradação e transformação. Porém, o rendimento destes, depende de diversos factores como sejam o tempo de retenção e tipo de microorganismos, a temperatura do meio, a alternância das condições aeróbias, anóxicas e anaeróbias, etc.

O recurso a oxidantes como o cloro e o ozono permite eliminar de maneira efectiva algumas destas substâncias, porém as suas desvantagens (formação de compostos organoclorados para o cloro e custo muito elevado para o ozono) desencorajam a sua utilização.

A fotólise com radiação UV, também alcança bons resultados e começou a despertar interesse quando se constatou que permitia obter graus elevados de mineralização em condições operatórias de temperatura e pressão suaves. Associado a isto, os preços baixos das lâmpadas UV de baixa energia, a possibilidade de evitar incrustações nas lâmpadas recorrendo a reactores sem contacto directo, a possibilidade de utilizar simultaneamente a radiação UV e oxidantes químicos (por exemplo ozono, peróxido de hidrogénio, etc.) faz com que este tipo de tratamento seja adequado para remover compostos orgânicos em águas de consumo ou residuais que contenham baixo teor de matéria em suspensão.

O oxidante monopersulfato é uma fonte de radicais sulfato e hidróxilo e tem capacidade de oxidar numerosas substâncias orgânicas por si só, mas pode ser activado por vários metais de transição em diferentes estados de valência. Se bem que a sua utilização em tratamento de águas seja considerado muito promissora, existem, ainda poucos estudos que mostrem a sua eficácia em águas residuais.

Assim, este projecto de investigação tem como finalidade geral concluir acerca da idoneidade da utilização de sistemas de oxidação baseados em radiação UV-C para eliminação de compostos farmacêuticos e da utilização do composto monopersulfato de potássio como alternativa oxidante em tratamento de águas contaminadas com produtos farmacêuticos.

Para isso, seleccionaram-se compostos de diferentes famílias farmacêuticas com o intuito de englobar alguns dos mais consumidos e ou presentes em águas:

– Anti-inflamatórios não esteróides: diclofenac, ácido mefenámico e ketorolac.

– β Bloqueantes: metoprolol.

– Antagonistas H_2: ranitidina.

– Analgésicos: antipirina e acetominofeno.

– Antibióticos: doxiciclina e norfloxacina.

– Em alguns ensaios utilizou-se, também a cafeína, visto ser considerada um indicador de poluição derivada de consumo da sociedade actual.

– Para cada composto individualmente, pretende-se estudar:

– O seu comportamento face à acção da radiação UV, tendo em conta a sua estrutura química e o respectivo estudo cinético.

– Avaliar o efeito da utilização combinada da radiação UV e outros tratamentos como sejam, diferentes oxidantes inorgânicos (peróxido de hidrogénio, monopersulfato de potássio e percarbonato de sódio) na presença ou ausência de catalisadores homogéneos ou heterógeneos.

– Pretende-se, também, estender o estudo a ensaios de fotodegradação, com e sem combinação de oxidantes inorgânicos, a misturas de compostos farmacêuticos em água pura e em efluente secundário.

Relativamente ao estudo do monopersulfato de potássio como oxidante alternativo na depuração de águas contaminadas pretende-se:

– Aprofundar os conhecimentos acerca da actividade catalítica do Co^{2+} sobre o oxidante, estudando as principais variáveis do processo reaccional (concentração inicial de catalisador, concentração de monopersulfato de potássio, pH e temperatura) e propor um mecanismo reaccional que modele o sistema.

– Estudar e comparar o efeito do monopersulfato de potássio, na degradação e mineralização de compostos farmacêuticos em presença ou ausência de Co^{2+}, utilizando misturas destes em água pura.

– Concluir acerca do efeito destes tratamentos, na biodegradabilidade de efluentes domésticos, com vista à sua possível utilização como tratamento prévio ao tratamento biológico.

– Tentar estabelecer a importância relativa das etapas do processo reaccional quando se aplica o tratamento de oxidação a soluções, contendo compostos farmacêuticos, recorrendo a este oxidante na presença de Co^{2+}.

2. INTRODUÇÃO

2.1. GENERALIDADES

A água é, com o ar, o produto natural mais indispensável à vida do homem. Privados de água, o homem e os animais superiores não podem sobreviver mais do que algumas horas ou poucos dias, e na ausência prolongada de água todas as manifestações vitais são inibidas, mesmo nos seres mais rudimentares.

A sua importância para a vida dos indivíduos é semelhante à que o progresso, a comodidade e a segurança têm nas sociedades humanas. Quanto mais avançada é a sociedade, maior é a necessidade de água e mais complexo e dispendioso se torna o problema do seu fornecimento, na quantidade e condições higiénicas convenientes, pelos cuidados e meios técnicos que estes exigem.

2.1.1. O CICLO DA ÁGUA

A Água existente no Planeta Terra, não constitui uma realidade estática. Tal como todos os outros elementos essenciais à Vida, ela integra-se em complexos ciclos biogeoquímicos, que a mantêm em circulação permanente, entre os diversos compartimentos identificáveis no ciclo da Água (figura 2.1).

Estabelece-se, assim, um sistema fechado, no qual a quantidade total se mantém praticamente constante. E nele, a água é mantida em circulação pela energia solar, que sobre ela actua, directa e indirectamente. O que se altera é a sua qualidade e disponibilidade.

No sistema global identificam-se diversos subsistemas ou compartimentos, com localização e características próprias, geográficas e ecológicas. Cada compartimento apresenta um volume mais ou menos constante.

Importa realçar o movimento contínuo da água entre a superfície do planeta e a atmosfera, através dos processos de evaporação da água superficial (oceanos, lagos e rios, glaciares e zonas geladas, solo, etc.) e de transpiração da biomassa. Estes fenómenos são

condicionantes das características das massas de ar atmosférico, da dinâmica das suas alterações e do estabelecimento dos movimentos cíclicos do conjunto. Globalmente, podem identificar-se os seguintes fenómenos, no mecanismo do ciclo hidrológico:

1 – Transferência da água, na fase de vapor, do Planeta para a atmosfera, por evaporação nos estados líquido e sólido e por transpiração das plantas;

2 – Transporte da água, entre as suas diversas fases, através de diferentes processos de circulação (locais e regionais) e pela circulação atmosférica geral;

3 – Condensação parcial do vapor de água da atmosfera sob a forma de partículas (líquidas e sólidas), presentes em suspensão no ar, onde formam aerossóis (nuvens e nevoeiros);

4 – Transferência da água, presente nas fases líquida ou sólida da atmosfera, para a superfície do Planeta, por precipitação ou por outras formas de deposição;

5 – Escoamento e retenção da água na superfície e sua infiltração no subsolo, com processos adicionais de absorção pelos sistemas radiculares das plantas.

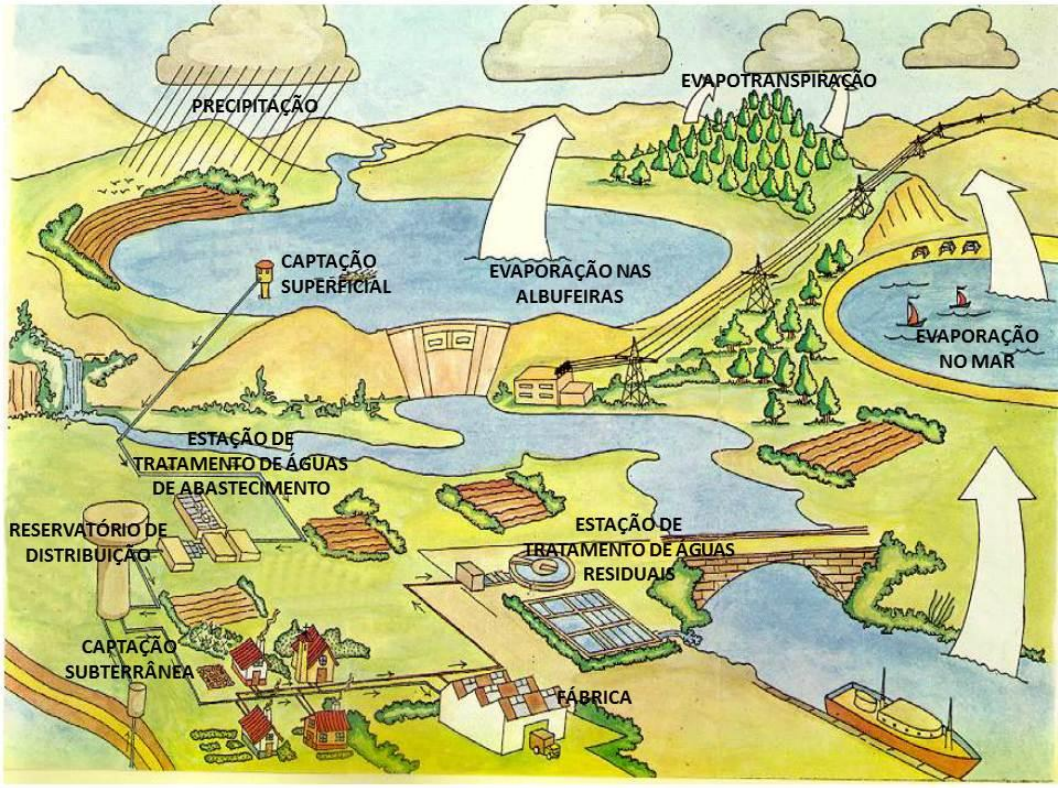


Figura 2.1. Ciclo da água.
(http://www.inag.pt/inag2004/port/divulga/pdf/OCiclodaAgua.pdf)

Embora a água seja abundante no nosso planeta só 2,5% é, potencialmente, utilizável para o consumo humano:

– 1,76% está na forma de gelos ou glaciares ou a tão grande profundidade que se torna inviável, em termos económicos e a curto prazo, a sua extracção;

– os restantes 0,74% são a parte disponível e pode-se encontrar sob as formas de:

– humidade do solo;

– águas subterrâneas;

– vapor de água e

– lagos e rios.

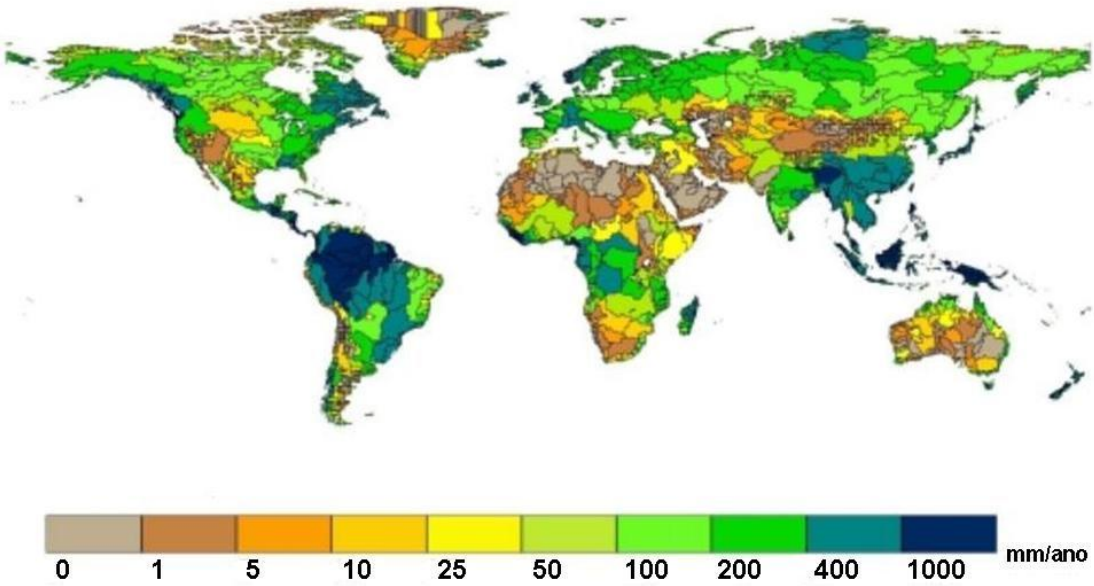


Figura 2.2. Disponibilidade de água doce mundial em 1995 (Alcamo *et al.*, 2000).

2.2. POLUIÇÃO DA ÁGUA

A Água, devido às características físico-químicas próprias que a definem como substância natural indispensável à Vida, não se encontra no estado puro na Natureza. Essa presença, que é indissociável de substâncias estranhas, presentes em solução e/ou em suspensão (sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas), afecta necessariamente as suas características e a sua capacidade potencial de utilização, para os diferentes usos possíveis. A presença de substâncias estranhas pode, porém, gerar problemas específicos,

nomeadamente ao nível de Saúde Pública, usos económicos e/ou a criação de disfunções ambientais.

A adequabilidade de uma determinada massa de água à sua utilização para determinados fins, está associada ao conceito de Qualidade.

Há um limite, entre a presença, habitual e normal, de determinadas substâncias nas águas naturais e a presença de substâncias inabituais ou em quantidade excessiva, que afectam a sua qualidade e as suas possibilidades de uso. As primeiras integram-se nos ciclos biogeoquímicos dominantes sendo eliminadas da fase líquida mediante processos de auto-regeneração.

Algumas definições de Poluição:

Carta Europeia da Água, (1968), no seu ponto V refere:

"A poluição é uma alteração, geralmente provocada pelo homem, da qualidade da água, que a torna imprópria ou perigosa para o consumo humano, para a indústria, agricultura, pesca e actividades recreativas, para os animais domésticos e para a vida selvagem".

"Introdução directa ou indirecta, pela actividade humana, de substâncias, vibrações, calor ou ruído na atmosfera, água ou solos, susceptíveis de constituir um risco para a saúde humana, ou para a qualidade do ambiente, conduzir a danos materiais ou prejudicar ou interferir com a utilização do ambiente, para fins recreativos ou outras legítimas utilizações" (Directiva *96/61/CE*).

"Poluição da água será uma qualquer modificação, quer natural quer artificial, que directa ou indirectamente modifique a qualidade da água e altere ou destrua o equilíbrio dos ecossistemas e dos recursos naturais, de tal modo que:

1 – provoque perigos para a Saúde Pública;

2 – diminua a sua adequabilidade ou eficiência e o bem-estar do Homem e das suas comunidades;

3 – reduza os usos benéficos da água" (UNESCO, 1982).

Tem algum significado adicionar à definição de poluição um outro conceito que, por vezes, é alternativamente apresentado: o conceito de contaminação, o qual é definido como a depreciação da qualidade da água provocada pela descarga de esgotos ou resíduos

industriais, que induzam efectivos riscos para a Saúde, ou efeitos equivalentes. Neste mesmo sentido, a Organização Mundial de Saúde, (OMS) utiliza o termo contaminação para caracterizar a introdução ou descarga na água de organismos patogénicos ou de substâncias tóxicas, que a tornem imprópria para consumo público e/ou usos domésticos.

Da definição de poluição decorrerá a de poluente, como qualquer substância ou agente que provoque poluição. Obviamente, que esta aproximação qualitativa do problema, terá de ser completada com a sua aproximação quantitativa. Chegar-se-á assim, à definição de parâmetros indicativos das concentrações adequadas desses poluentes, ou seja, à definição das concentrações recomendadas (ou desejáveis) dessas substâncias e dos limites, a partir dos quais processos, ou reacções indesejáveis, sejam previsíveis. Esta questão é complexa, uma vez que as consequências decorrentes da presença de um determinado poluente conhecem patamares de comportamento do sujeito em relação a esse facto.

O problema do comportamento dos poluentes é, para cada um deles, função da natureza (qualidade), da quantidade em que está presente, do organismo-alvo (variando eventualmente com a fase do ciclo de vida em que ele se encontra) e do contexto ambiental em que a acção se insere, incluindo as suas vertentes espácio-temporais.

A esta problemática, importa associar uma outra vertente, por vezes minimizada, a dos limites do rigor analítico na determinação dos poluentes, em termos de identificação e de quantificação das substâncias que se está a considerar.

Do ponto de vista técnico, a identificação de substâncias, sobretudo quando presentes em quantidades vestigiais, representa um problema cuja resolução prática não é, nem evidente nem actualmente possível, em toda a sua globalidade.

2.2.1. NATUREZA DOS POLUENTES

A natureza dos poluentes, cujos efeitos nocivos sobre a qualidade/composição da água, que têm vindo a ser detectados, não foi um factor constante ao longo dos tempos e é previsível a sua modificação/evolução nos próximos tempos.

A evolução dos problemas mais evidentes de poluição hídrica na Europa pode ser sumariada na cronologia da Figura 2.3. Como é óbvio, as fronteiras das datas não são

rígidas, correspondendo apenas a indicações, relativamente ao auge das preocupações acerca desses problemas.

		Tipologia das poluições
Ocorrência e /ou detecção do problema e da sua gravidade	1950	Deplecção do oxigénio dissolvido e efeitos subsequentes
	1960	Eutrofização
	1970	Metais pesados
	1980	Acidificação das águas, presença de micropoluentes, abundância de nitratos
	1990	Contaminação de águas subterrâneas com nitratos, compostos orgânicos, microorganismos patogénicos, etc.
	2000	Novos poluentes orgânicos, chumbo

Figura 2.3. Ocorrência e percepção de problemas de poluição hídrica importantes.

Após o predomínio das problemáticas ligadas aos esgotos domésticos, seguiu-se, como consequência delas e das actividades agrícolas em intensificação, os problemas ligados à industrialização. Paralelamente, a preocupação foi sendo transladada das águas superficiais para as águas subterrâneas, englobando, a nível da década de 80 do século passado, os problemas das chuvas ácidas e dos seus impactes.

A classificação dos poluentes pode ser apresentada de diversas maneiras, sempre incompletas e em evolução dinâmica, como seja por famílias de compostos; tabela 2.1 (Anexo VIII da Directiva *2000/60/CE*), por substâncias prioritárias; (Anexo X, da Directiva *2000/60/CE*- Decisão N.º *2455/2001/CE* do Parlamento Europeu e do Conselho de 20 de Novembro de 2001) e por principais grupos de poluentes, efeitos deles decorrentes e origens mais usuais (Tabela 2.2).

Tabela 2.1. Classificação dos principais poluentes (Anexo VIII da Directiva *2000/60/CE*).

1 – Compostos organo-halogenados e substâncias susceptíveis de formar esses compostos no meio aquático.
2 – Compostos organofosforados.
3 – Compostos organoestânicos.
4 – Substâncias e preparações com propriedades comprovadamente carcinogénicas ou mutagénicas ou com propriedades susceptíveis de afectar a reprodução no meio aquático ou através deste.
5 – Hidrocarbonetos persistentes e substâncias orgânicas tóxicas, persistentes e bioacumuláveis.
6 – Cianetos.
7 – Metais e respectivos compostos.
8 – Arsénio e respectivos produtos fitofarmacêuticos.
9 – Biocidas e produtos fitofarmacêuticos.
10 – Matérias em suspensão.
11 – Substâncias que contribuem para a eutrofização (em especial, nitratos e fosfatos).
12 – Substâncias com influência desfavorável no equilíbrio oxigénio.

Tabela 2.2. Principais grupos de poluentes, efeitos deles decorrentes e origens mais usuais.

Grupo de poluentes	Efeitos resultantes da sua presença na água	Origens usuais desses poluentes
1. Substâncias biodegradáveis	Desoxigenação das águas, morte de peixes e outros organismos aquáticos aeróbios, formação e libertação de odores.	Efluentes domésticos e industriais aparentados; destilarias; fábricas de conserva; unid. de fabrico de cerveja; unid. de fabrico de lacticínios; unid. de produção de pasta e fabrico de papel; criação animal.
2. Substâncias tóxicas, tais como Arsénio, Cádmio, Chumbo, Cianetos, Cobre, Crómio, Mercúrio, Níquel, Zinco e radionuclidos	Mortandade de peixes, animais domésticos e de criação; mortandade de algas e demais organismos planctónicos; bioacumulação e biomagnificação em tecidos moluscos e peixes.	Indústrias de tratamento de superfícies metálicas (cromagem, niquelagem. etc.); tratamento de fosforites e de bauxite; produção de cloro; curtumes; fabrico de baterias e acumuladores.
3. Ácidos e álcalis	Ruptura da capacidade tamponizante das águas; alterações nos sistemas ecológicos, com modificações das populações dominantes.	Efluentes de minas de carvão; siderurgias; unid. têxteis; efluentes de ind. químicas; lavandarias; efluentes de lavagem de reactores de unid. de lacticínios; efluentes unid. de despeliculagem química de vegetais (tomate, etc.).
4.Desinfectantes, tais como cloro e derivados, ozono, água oxigenada, formalina, fenóis, etc.	Eliminação selectiva de microrganismos; formação sabores e odores em águas tratadas; formação de derivados tóxicos e/ou mutagénicos, etc.	Unid. de branqueamento de pasta e papel; fabrico de antibióticos; unid. de produção de gás, alcatrões, etc; unid. de produção de tintas e outros produtos químicos.
5. Sais de origem inorgânica, em especial cloretos, fluoretos, silicatos.	Modificações das características da água, tais como conductividade, dureza e salinidade; formação de precipitados e suspensões coloidais; formação de colorações.	Unid. metalúrgicas de cimento; cerâmicas; descargas e efluentes de minas e unid. de separação de metais; efluentes de poços de combustíveis fósseis.
6.Substâncias oxidantes e reductoras, tais como amoníaco, nitratos e nitritos, sulfuretos e sulfitos.	Desoxigenação das águas; possibilidade de indução efeitos eutrofizantes; crescimento selectivo odores.	Unid. de produção de gás e carvão; fabrico de adubos e fertilizantes; fabrico de explosivos, pigmentos, tintas e branqueamento de pasta de papel; efluentes domésticos.
7. Substâncias esteticamente questionáveis.	Sólidos flutuantes e produtos decantáveis; espumas de eutrofização; depósitos de fundo anaeróbios; formação de odores e de espumas; mortalidade de peixes.	Produção de detergentes; unid. de curtumes; unidades agroalimentares; produção de açúcar; fabrico de lã; criação de galináceos; refinarias de petróleo; perfurações; efluentes domésticos.
8. Organismos patogénicos	Infecções no Homem e animais domésticos; doenças e pragas vegetais através de águas contaminadas.	Efluentes de matadouros; processamento de lã; abate e processamento de galináceos e outras aves; formação de fungos em obras de tratamento de efluentes.

Pode-se adicionar à lista apresentada atrás, um outro factor e agente de poluição, não englobável neste critério, o das variações térmicas. Pela sua importância prática, pode restringir-se a análise às consequências da elevação da temperatura, a vulgarmente designada poluição térmica.

Os seus efeitos fundamentais são os seguintes:

1 – Diminuição da solubilidade do oxigénio na água, reduzindo as disponibilidades existentes e facilitando o desencadear de situações de anaerobiose ou de desoxigenação;

2 – Aumento da sensibilidade de muitos organismos aquáticos a eventuais tóxicos presentes, como reflexo também do aumento da actividade metabólica e da velocidade das reacções químicas e bioquímicas envolvidas;

3 – Possibilidades de serem excedidos os limites de tolerância de organismos estenotérmicos, em especial em fases críticas da sua evolução ou do seu ciclo vital, levando à sua redução/eliminação;

4 – Aumentos da temperatura favorecem a substituição de grupos de algas normais por outros mais termotolerantes (ex. cianofíceas), podendo gerar-se odores e sabores desagradáveis na água, provocados por substâncias por elas excretadas;

5 – O aumento da actividade respiratória, face à evolução menos marcada da actividade fotossintética, traduz-se primeiro por uma diminuição da produtividade líquida e, a partir de níveis térmicos da ordem dos 35-40°C, por efeitos desnaturantes das proteínas dos organismos fotossintéticos e efectiva redução/anulação, dessa capacidade.

As origens mais usuais de choques térmicos na água, são as descargas de centrais térmicas de diversos tipos, ou de torres de arrefecimento de águas fabris, de unidades produtivas.

Um outro critério indispensável de classificação dos poluentes hídricos tem a ver com o seu comportamento no interior dos ecossistemas, ou se quiser, mais especificamente no contexto do ciclo do Carbono e da biodegradabilidade dos produtos.

É, com efeito, indispensável verificar se os poluentes em causa podem ou não constituir um substrato para o desenvolvimento de organismos heterotróficos. Aqueles, em relação aos quais tal se verifica, são designados por biodegradáveis.

Os outros, que não são reintegrados em processos de reciclagem biológica, dizem-se não biodegradáveis. Mas este não é um grupo homogéneo, na medida em que a concentração no meio de alguns destes compostos poderá ser afectada por processos não biológicos (ex. imobilizados por processos de absorção/adsorção em sedimentos), dizendo-se por isso não conservativos. Outros, pelo contrário, apresentam concentração constante, dizendo-se conservativos.

Por outras palavras, nos primeiros, o fluxo mássico pode decrescer ao longo do trajecto de uma corrente, mantendo-se constante nos segundos. O único processo para diminuir a sua concentração, até à data, de forma económica e eficiente, é a diluição.

Alternativamente, para redução das entradas no sistema pode-se recorrer a processos de reciclagem ou ao desenvolvimento de tecnologias menos poluentes.

Os poluentes não conservativos são aqueles cuja degradação no sistema inclui esquemas de rápida oxidação, imobilização ou decomposição, mediante processos naturais de autoregeneração, ou recorrendo a tratamentos artificiais dos efluentes poluídos. Trata-se, por exemplo, de substâncias orgânicas facilmente biodegradáveis, presentes nos efluentes domésticos ou de indústrias agroalimentares. Os sólidos decantáveis depositam-se por gravidade e os outros produtos, presentes em solução, integram-se rapidamente em processos bioquímicos biodegradativos.

A classificação dos fenómenos de poluição hídrica, pode, também ser classificada relativamente ao modo como são desencadeados esses processos.

Assim, várias vertentes podem ser consideradas. Em primeiro lugar, pode-se distinguir entre causas naturais e artificiais, considerando as primeiras como

independentes das acções antropogénicas e atribuindo ao Homem a responsabilidade das segundas. Em relação às causas artificiais, estas podem, por sua vez, ser subdivididas em acidentais ou não intencionais (como sucede por exemplo no caso da poluição difusa) e deliberadas, como se verifica tipicamente no caso das descargas intencionais. Em relação aos episódios de poluição não acidentais, podem ser classificados de acordo com a forma como os poluentes são introduzidos no ambiente aquático e pelas actividades ou processos geradores dessa descarga.

Para que seja possível um controlo efectivo da poluição, é indispensável estabelecer uma distinção, tão clara quanto possível, entre as fontes, pontuais e difusas, que podem estar na origem do episódio de poluição considerado.

A poluição gerada por fontes pontuais diz respeito, em princípio, a emissões em que o caudal é no seu todo convergente num ou mais canais bem definidos, com pontos de descarga distintos e claramente identificáveis.

Incluem-se nesta situação, as descargas de águas residuais industriais, domésticas ou urbanas, as águas de ocorrência de origem urbana e, eventualmente, se cumprirem os princípios estabelecidos na definição, fugas de reservatórios de armazenamento de líquidos diversos, de instalações industriais, de explorações agrícolas e de aterros sanitários.

No que respeita à poluição gerada por fontes difusas, ela englogba as situações em que os pontos de emissão são muito difíceis de identificar ou de controlar, não podendo ser efectuada uma medição pontual da carga ou do caudal envolvido. O processo poderá estar espalhado de forma directa ou dispersa em toda a bacia de recepção.

Incluem-se neste contexto exemplos vários, como os da poluição de origem agrícola e da poluição veiculada pela atmosfera, quer os poluentes sejam originados por poluição difusa (*ex.* gases de escape) ou pontual *(ex.* emissões de centrais eléctricas ou outras unidades industriais). A principal distinção entre as descargas pontuais e difusas, diz respeito à capacidade de remoção dos poluentes, que estão disponíveis no primeiro caso, enquanto que tal não se verifica no segundo caso (ou, pelo menos, de forma eficiente ou até imediata).

No caso dos episódios de poluição difusa, o processo mais óbvio de controlo reside numa acção preventiva a montante, tendente à redução dos quantitativos aplicados (*ex*. redução no uso de pesticidas não biodegradáveis ou dos fertilizantes aplicados).

Em termos ambientais, os processos globais de poluição hídrica difusa que mais afligem a União Europeia (UE) (zonas industrializadas ou de agricultura intensiva) são as situações de acidificação das águas, devido a emissões de NO_x, SO_x e NH_3, para a atmosfera e as de eutrofização das massas de água, devido à presença excessiva de nutriente.

A estas duas origens usuais de poluição hídrica, poderia adicionar-se uma terceira: a poluição acidental. Esta situação ocorre quando se verifica uma descarga de poluentes, a partir de uma fonte pontual, devido a circunstâncias acidentais ou imprevistas. O impacte sobre o Ambiente e os efeitos a nível das possibilidades de uso da água são semelhantes aos observados no caso dos episódios de poluição associados a fontes pontuais. Contudo, podem produzir efeitos instantâneos ou mediatos, mais dramáticos e com resultados eventualmente catastróficos. Considerando a globalidade das situações poderá apresentar-se uma grelha da classificação sumarizada na tabela 2.3.

Tabela 2.3. Origens de poluição.

A. Fontes susceptíveis de controlo pontual

1. Efluentes domésticos e urbanos

2. Efluentes industriais

(a) predominantemente orgânicos

(b) predominantemente inorgânicos

(c) mistos

(d) descargas térmicas

(e) substâncias radioactivas

3. Resíduos gerados na superfície de áreas impermeáveis

(a) poluentes descarregados inadvertidamente

(b) emissões que poderiam ser evitadas (ex. águas de superfície de aeroportos e zonas industriais)

4. Resíduos gerados em locais especificamente drenados

(a) sólidos em suspensão provenientes de estaleiros de construção civil, pedreiras e minas

(b) escorrências provenientes de pilhas de resíduos

(c) lixiviados de aterros sanitários assentes em telas impermeáveis

(d) efluentes de drenagem de minas (contendo poluentes dissolvidos)

5. Descargas ilegais, ou seja, teoricamente controlados pela legislação vigente mas em situações onde se não verifica monitorização da mesma.

B. Fontes difusas

1. Águas subterrâneas contaminadas e caudais de drenagem natural

2. Dispersão de materiais devida a distúrbios e turbilhões provocados pela navegação (ex. sólidos ressuspendidos)

3. Quedas pluviométricas contaminadas e depósitos atmosféricos

4. Descargas acidentais, imprevisíveis no espaço e no tempo

2.3. CONCEITO DE QUALIDADE DA ÁGUA

Muitas vezes ao utilizar o termo Qualidade, a questão, é, logicamente, a de procurar esclarecer se Poluição e Qualidade são conceitos antagónicos, ou se, pelo contrário, é necessário aprofundar a análise de modo a definir rigorosamente esses dois conceitos, determinando se são compatíveis em determinados contextos, ou se se excluem mutuamente, em todas as circunstâncias.

Algumas definições de Qualidade da Água:

"Qualidade da água consiste em estabelecer para cada massa hídrica (cursos de água, albufeiras, nascentes, poços, lagos, etc.) as utilizações que se pretende manter e, a partir daí, a qualidade da água necessária para as poder autorizar, de acordo com as normas nacionais e internacionais estabelecidas" (Mendes e Oliveira, 2004).

"Conjunto de valores de parâmetros físicos, químicos, biológicos e microbiológicos da água que permitem avaliar a sua adequação para determinados usos directos ou potenciais" (Mendes e Oliveira, 2004).

No entanto, se se considerar que a água é, em primeiro lugar, uma componente ambiental, suporte da vida e elemento regulador dos mais diversos ecossistemas, envolvente das diversificadas utilizações que a sociedade humana pretende dar-lhe, a definição surge como o conjunto das características físicas, químicas, biológicas e ecológicas que lhe são próprias, expressas em concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas, espécies químicas e parâmetros físicos e, ainda, pela composição e estado do biota.

Uma massa de água é boa ou má consoante o conjunto das características qualitativas que possui corresponda ou não, àquele que, naturalmente, a generalidade das águas apresenta e é própria ou imprópria para determinado uso consoante a sua qualidade esteja em conformidade com os padrões ou normas estabelecidos.

Objectivo de Qualidade da Água: qualidade pretendida para uma massa de água por um determinado período de tempo ou a alcançar dentro de um determinado prazo.

Nenhuma água é boa para todos os fins. Não há, por isso, e nessa perspectiva, nenhuma água cuja qualidade seja adequada para todos os fins, em termos absolutos.

Uma água serve para determinados fins, e é para esses, e só para esses, que ela é ou pode ser boa, isto é que tem qualidade para ser utilizada, para cumprir esses objectivos específicos.

A qualidade de uma massa de água varia no espaço e no tempo e é função, fundamentalmente, de:

– Condições climáticas;

– Composição físico-química de base, reflexo do tipo de estratos geológicos percorridos;

– Contaminação físico-química;

– Qualidade microbiológica.

Actualmente, quando se pretende testar a qualidade de uma água (seja ela para uso doméstico, industrial ou outro), esta deve ser sujeita a:

– Um processo normalizado de recolha de amostras;

– Uma caracterização com base num conjunto de parâmetros, em função da finalidade pretendida para essa água;

– Um tratamento de forma a eliminar possíveis contaminantes e melhorar a sua qualidade.

2.3.1. LEGISLAÇÃO APLICÁVEL

Na Comunidade Europeia, a Directiva *2000/60/CE* -Directiva Quadro da Água é o documento que define a acção comunitária no domínio da política da água e tem como principal objectivo ambiental, assegurar a obtenção e manutenção do " bom estado" de todas as águas, superficiais, subterrâneas e costeiras da Comunidade, definindo uma estratégia de luta contra a poluição da água. Apresenta, no anexo X (Decisão nº*2455/2001/CE*) uma lista dinâmica, de substâncias prioritárias (33) que é revista cada quatro anos e dentro destas algumas foram identificadas como substâncias perigosas prioritárias (figura 2.4). Nesta Directiva, especificam-se as medidas a tomar para conseguir a protecção integrada da água e sua qualidade química e ecológica, mediante a redução progressiva da poluição existente e no caso das substâncias perigosas prioritárias a eliminação progressiva das suas descargas, emissões e fugas. Para além do controle dos compostos incluídos nesta lista, refere já os aspectos biológicos e hidromorfológicos do meio a ter em conta para se fazer um diagnóstico integrado da qualidade.

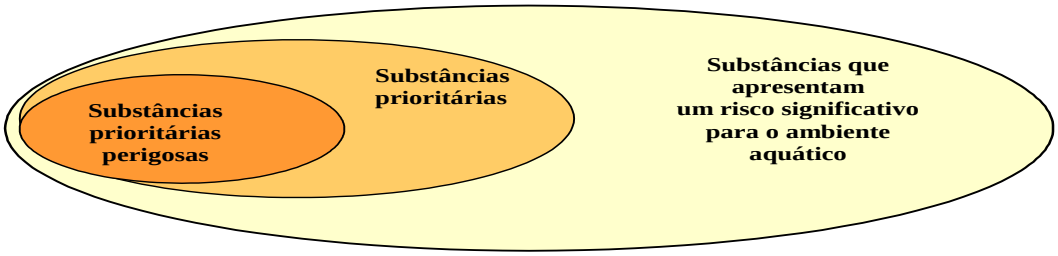


Figura 2.4. Conceito de substância prioritária.

Como complemento a esta Directiva, surgiu em 2006 a Directiva *2006/118/CE* relativa à protecção das águas subterrâneas.

A Directiva *2008/105/CE* impõe já normas de qualidade ambiental para as substâncias prioritárias e para outros poluentes, (tabela 2.4). Apresenta, no seu Anexo II, (Tabela 2.5) a lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água, alterando o anexo X da Directiva *2000/60/CE*, e no Anexo III, (tabela 2.6) a lista de substâncias sujeitas a revisão para eventual identificação como substâncias prioritárias ou substâncias perigosas prioritárias.

Tabela 2.4. Normas de qualidade ambiental para substâncias prioritárias e para outros poluentes (Directiva *2008/105/CE*- Anexo I).

NQA:normas de qualidade ambiental; MA: média anual; CMA: concentração máxima admissível. Unidade: [µg/L] para colunas 4 a 7 [µg/kg] para coluna 8							
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
N°	**Nome da substância**	**Número CAS** ***(Chemical Abstracts Service)***	**MA-NQA Águas de superfície interiores**	**MA- NQA Outras águas de superfície**	**CMA- NQA Águas de superfície interiores**	**CMA- NQA Outras águas de superfície**	**NQA Biota**
(1)	Alacloro	15972-60-8	0.3	0.3	0.7	0.7	
(2)	Antraceno	120-12-7	0.1	0.1	0.4	0.4	
(3)	Atrazina	1912-24-9	0.6	0.6	2.0	2.0	
(4)	Benzeno	71-43-2	10	8	50	50	
(5)	Difenileter bromado	32534-81-9	0.0005	0.0002	Não aplicável	Não aplicável	
(6)	Cádmio e seus compostos (dependendo das classes de dureza da agua)	7440-43-9	≤ 0.08 (Classe 1) 0.08 (Classe 2) 0.09 (Classe 3) 0.15 (Classe 4) 0.25 (Classe 5)	0.2	≤ 0.45 (Classe 1) 0.45 (Classe 2) 0.6 (Classe 3) 0.9 (Classe 4) 1.5 (Classe 5)		
(6a)	Tetracloreto de carbono	56-23-5	12	12	Não aplicável	Não aplicável	
(7)	C10-13 Cloroalcanos	85535-84-8	0.4	0.4	1.4	1.4	
(8)	Clorofenvinfos	470-90-6	0.1	0.1	0.3	0.3	
(9)	Cloropirifos (Cloropirifos-etil)	2921-88-2	0.03	0.03	0.1	0.1	
(9a)	Ciclodieno plaguicidas: Aldrina Dieldrina Endrina Isodrina	309-00-2 60-57-1 72-20-8	Σ=0.01	Σ=0.005	Não aplicável	Não aplicável	
(9b)	DDT total	Não aplicável	0.025	0.025	Não aplicável	Não aplicável	
	para-para-DDT	50-29-3	0.01	0.01	Não aplicável	Não aplicável	

Tabela 2.4. Normas de qualidade ambiental para substâncias prioritárias e para outros poluentes (Directiva *2008/105/CE*- Anexo I) (Cont.).

NQA:normas de qualidade ambiental; MA: média anual; CMA: concentração máxima admissível. Unidade: [µg/L] para colunas 4 a 7 [µg/kg] para coluna 8							
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
N°	**Nome da substância**	**Número CAS** (*Chemical Abstracts Service*)	**MA-NQA Águas de superfície interiores**	**MA- NQA Outras águas de superfície**	**CMA- NQA Águas de superfície interiores**	**CMA- NQA Outras águas de superfície**	**NQA Biota**
(10)	1,2-Dicloroetano	107-06-2	10	10	Não aplicável	Não aplicável	
(11)	Diclorometano	75-09-2	20	20	Não aplicável	Não aplicável	
(12)	Di(2-etilhexil)-ftalato (DEHP)	117-81-7	1.3	1.3	Não aplicável	Não aplicável	
(13)	Diurão	330-54-1	0.2	0.2	1.8	1.8	
(14)	Endosulfão	115-29-7	0.005	0.0005	0.01	0.004	
(15)	Fluoranteno	206-44-0	0.1	0.1	1	1	
(16)	Hexaclorobenceno	118-74-1	0.01	0.01	0.05	0.05	10
(17)	Hexaclorobutadieno	87-68-3	0.1	0.1	0.6	0.6	55
(18)	Hexaclorociclohexano	608-73-1	0.02	0.002	0.04	0.02	
(19)	Isoproturão	34123-59-6	0.3	0.3	1.0	1.0	
(20)	Chumbo e seus compostos	7439-92-1	7.2	7.2			
(21)	Mercurio e seus compostos	7439-97-6	0.05	0.05	0.07	0.07	20
(22)	Naftaleno	91-20-3	2.4	1.2	Não aplicável	Não aplicável	
(23)	Níquel e seus compostos	7440-02-0	20	20	Não aplicável	Não aplicável	
(24)	Nonilfenol (4-(para)Nonilfenol)	104-40-5	0.3	0.3	2.0	2.0	
(25)	Octilfenol ((4-(1,1’,3,3’-tetrametilbutil)- fenol))	140-66-9	0.1	0.01	Não aplicável	Não aplicável	

Tabela 2.4. Normas de qualidade ambiental para substâncias prioritárias e para outros poluentes (Directiva *2008/105/CE*- Anexo I) (Cont.).

NQA:normas de qualidade ambiental; MA: média anual; CMA: concentração máxima admissível. Unidade: [µg/L] para colunas 4 a 7 [µg/kg] para coluna 8							
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
N°	**Nome da substância**	**Número CAS** (*Chemical Abstracts Service*)	**MA-NQA** **Águas de superfície interiores**	**MA-NQA** **Outras águas de superfície**	**CMA-NQA** **Águas de superfície interiores**	**CMA-NQA** **Outras águas de superfície**	**NQA** **Biota**
(26)	Pentaclorobenzeno	608-93-5	0.007	0.0007	Não aplicável	Não aplicável	Não definido.
(27)	Pentaclorofenol	87-86-5	0.4	0.4	1	1	
(28)	Hidrocarbonetos poliaromáticos (HAP)	Não aplicável	Não aplicável	Não aplicável	Não aplicável	Não aplicável	
	Benzo(a)pireno	50-32-8	0.05	0.05	0.1	0.1	
	Benzo(b)fluoranteno	205-99-2	Σ=0.03	Σ=0.03	Não aplicável	Não aplicável	
	Benzo(k)fluoranteno	207-08-9					
	Benzo(g,h,i)-perileno	191-24-2	Σ=0.002	Σ=0.002	Não aplicável	Não aplicável	
	Indeno(1,2,3-cd)-pireno	193-39-5					
(29)	Simazina	122-34-9	1	1	4	4	
(29a)	Tetracloroetileno	127-18-4	10	10	Não aplicável	Não aplicável	
(29b)	Tricloroetileno	79-01-6	10	10	Não aplicável	Não aplicável	
(30)	Compostos de tributiltín (tributiltín-catião)	36643-28-4	0.0002	0.0002	0.0015	0.0015	
(31)	Triclorobenzenos (todos os isómeros)	12002-48-1	0.4	0.4	Não aplicável	Não aplicável	
(32)	Triclorometano	67-66-3	2.5	2.5	Não aplicável	Não aplicável	
(33)	Trifluralina	1582-09-8	0.03	0.03	Não aplicável	Não aplicável	

Tabela 2.5. Substâncias prioritárias (Anexo II, da Directiva *2008/105/CE*).

Nº	**Número CAS** (1)	**Número EU** (2)	**Designação da substância prioritária** (3)	**Identificada como substância perigosa prioritária**
(1)	15972-60-8	8 240-110-8	Alacloro	
(2)	120-12-7	204-371-1	Antraceno	X
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazina	
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzeno	
(5)	Não aplicável	Não aplicável	Éter difenílico bromado(4)	X(5)
	32534-81-9	Não aplicável	Éter pentabromodifenílico (números congéneres 28, 47, 99, 100, 153 e 154)	
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cádmio e compostos de cádmio	X
(7)	85535-84-	8 287-476-5	Cloroalcanos C10-136 (4)	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Clorfenvinfos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Cloropirifos	X
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dicloroetano	
(11)	75-09-2	200-838-9	Diclorometano	
(12)	117-81-7	204-211-0	Ftalato di (2-etil-hexilo) (DEHP)	
(13)	330-54-1	206-354-4	Diurão	
(14)	115-29-7	204-079-4	Endossulfão	X
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranteno (6)	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexaclorobenzeno	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexaclorobutadieno	X
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexaclorociclo-hexano	X
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturão	
(20)	7439-92-1	231-100-4	Chumbo e compostos de chumbo	
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercúrio e compostos de mercúrio	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naftaleno	
(23)	7440-02-0	231-111-14	Níquel e compostos de níquel	

Tabela 2.5. Substâncias prioritárias (Anexo II, da Directiva *2008/105/CE*) (Cont.).

Nº	**Número CAS** (1)	**Número EU** (2)	**Designação da substância prioritária** (3)	**Identificada como substância perigosa prioritária**
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonilfenol	X
	104-40-5	203-199-4	(4-nonilfenol)	X
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octilfenol	
	140-66-9	Não aplicável	(4-(1,1′,3,3′-tetrametilbutil)-fenol)	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentaclorobenzeno	X
(27)	87-86-5	231-152-8	Pentaclorofenol	
(28)	Não aplicável	Não aplicável	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pireno)	X
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluoranteno)	X
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g,h,i)perileno)	X
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluoranteno)	X
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1,2,3-cd)pireno)	X
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazina	
(30)	Não aplicável	Não aplicável	Compostos de tributilestanho	X
	36643-28-4	Não aplicável	(Catião tributilestanho)	X
(31)	12002-48-1	234-413-4	Triclorobenzenos	
(32)	67-66-3	200-663-8	Triclorometano (clorofórmio)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralina	

(1) CAS: *Chemical Abstracts Service*.
(2) Número UE: Inventário Europeu das Substâncias Químicas Existentes no Mercado (EINECS) ou Lista Europeia das Substâncias Químicas Notificadas (ELINCS).
(3) Nos casos em que tenham sido seleccionados grupos de substâncias, mencionam-se representantes característicos como parâmetros indicativos (entre parêntesis e sem número). Para estes grupos de substâncias, o parâmetro indicativo deve ser definido através do método analítico.
(4) Estes grupos de substâncias incluem normalmente um número considerável de compostos. Não é actualmente possível definir parâmetros indicativos adequados.
(5) Apenas o éter pentabromodifenílico (número CAS 32534-81-9).
(6) O fluoranteno figura na lista como indicador de outros hidrocarbonetos aromáticos policíclicos mais perigosos.

Tabela 2.6. Lista das substâncias sujeitas a revisão para eventual identificação como substâncias prioritárias ou substâncias perigosas prioritárias (Anexo III, da Directiva *2008/105/CE*).

Número CAS	Número EU	Designação da substância
1066-51-9	-	AMPA
25057-89-0	246-585-8	Bentazona
80-05-7		Bisfenol A
115-32-2	204-082-0	Dicofol
57-12-5		Cianetos livres
7085	213-997-4	Glifosato
7085	230-386-8	Mecoprope (MCPP)
81-15-2	201-329-4	Xileno de almíscar
1763-23-1		Ácido sulfónico perfluorooctano (PFOS)
124495-18-7		Quinoxifena (5,7-dicloro-4-(p-fluorofenoxi)quinolina) Dioxinas PCB

Em Espanha, a transposição da Directiva Quadro da Água foi feita através do Real Decreto *140/2003*, no qual se estabelecem os critérios sanitários para a qualidade da água. O Real Decreto *1620/2007* define as condições básicas para a reutilização de águas depuradas de acordo com os usos permitidos (incorporando alguns conteúdos do Real Decreto *849/1986* e do Real Decreto *907/2007*).

Recentemente, o Real Decreto *60/2011* transpôs a Directiva *2008/105/CE* estabelecendo as normas de qualidade da água para as substâncias prioritárias.

A Ley *16/2002*, estabelece níveis de prevenção e controlo integrado de contaminantes, redução de descarga de alguns contaminantes específicos e utilização de sistemas avançados de tratamento de águas residuais *in situ*.

Em Portugal, a Lei *58/2005* aprova a Lei da Água fazendo a transposição da Directiva *2000/60/CE* para o direito português e através do Decreto-Lei *103/2010* as normas de qualidade impostas pelo Anexo I da Directiva *2008/105/CE*. O Decreto-Lei *236/98* estabelece Normas, Critérios e Objectivos de Qualidade para a protecção do meio

aquático, melhoria da qualidade das águas em função dos seus usos principais e é aplicável a Águas Doces Superficiais e Subterrâneas destinadas à produção de água para consumo humano. O Decreto-Lei *306/2007* regula a Qualidade da Água para consumo humano.

O Decreto-Lei *236/98*, impõe valores limites de emissão, (VLE), Anexo XVIII, para as descargas de águas residuais que não sejam águas residuais urbanas, que estão abrangidas pelo Decreto-Lei *152/97*.

2.4. TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

O Decreto Lei *152/97*, transpôs para o direito português a Directiva *91/271/CEE*, relativamente a algumas das condições gerais a que uma dada utilização do domínio hídrico, a descarga de águas residuais urbanas nos meios aquáticos, deve observar. Assim, define os diferentes tipos de águas residuais:

a) «Águas residuais domésticas»: as águas residuais de serviços e de instalações residenciais, essencialmente provenientes do metabolismo humano e de actividades domésticas;

b) «Águas residuais industriais»: as águas residuais provenientes de qualquer tipo de actividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas nem sejam águas pluviais;

c) «Águas residuais urbanas»: as águas residuais domésticas ou a mistura destas com águas residuais industriais e ou com águas pluviais.

Define, igualmente, as zonas de descarga, como sensíveis e menos sensíveis.

Aquele documento tem sofrido actualizações que constam dos Decreto-Lei *236/98* (condicionamentos de descarga e os objectivos de qualidade do meio receptor, para águas residuais urbanas), Decreto-Lei *149/2004* e Decreto-Lei *198/2008*. Existem ainda normas sectoriais para alguns tipos de instalações industriais, nomeadamente matadouros e explorações de suinicultura, curtumes, etc.

O grau de depuração a fixar ao tratamento das águas residuais resulta da conjugação da legislação nacional existente com as normas da Organização Mundial de Saúde (OMS), associadas aos condicionamentos de descarga, resultantes dos objectivos

de qualidade a atingir no meio receptor ou à possibilidade de reutilização do efluente tratado.

As águas residuais podem ser lançadas em vários meios naturais receptores: solo, colectores municipais e meio aquático. Porém, as águas superficiais são o destino mais frequente. O impacto provocado por aquelas, no meio receptor, depende não só das suas características, mas também, das do meio receptor. Este deverá apresentar, após a descarga, características idênticas às iniciais.

2.4.1. ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS (ETARs)

O tratamento de uma água residual tem por objectivo a redução ou eliminação de alguns dos seus constituintes, através da aplicação de operações unitárias físicas e processos unitários químicos e biológicos. A combinação destes permite obter o sistema de tratamento mais adequado à qualidade final da água residual tratada, (Metcalf e Eddy, 1991).

A selecção do sistema de tratamento a implementar deve ter em atenção: o tipo de população servida pelo sistema de tratamento, o caudal, a composição típica da água residual bruta tratar (concentração dos parâmetros: Carência bioquímica de oxigénio, (CBO_5), carência química de oxigénio, (CQO), sólidos suspensos totais, (SST), etc), a presença ou não de substâncias tóxicas que em determinadas concentrações poderão afectar os microorganismos presentes no tratamento biológico que possa ser introduzido e a necessidade de afinação do efluente (remoção de nutrientes, desinfecção, etc). Devem, ainda, ser conhecidas as concentrações finais pretendidas para cada componente, de modo a fixar o grau de eficiência a atingir.

Os métodos aplicados para remoção de poluentes/contaminantes de maior relevância nas águas residuais são apresentados na tabela 2.7.

Tabela 2.7. Sistemas de tratamento, operações e processos unitários aplicados em águas residuais, (Metcalf e Eddy, 1991).

Contaminante	**Operação, Processo unitário ou sistema de tratamento**
Sólidos suspensos	"Screening, remoção de areias, sedimentação, filtração, flotação, adição química de polímeros, coagulação/ sedimentação, lagoas de estabilização, sistemas naturais (tratamento na terra)
Compostos orgânicos biodegradáveis	Lamas activadas, leitos percoladores, discos biológicos, lagoas de estabilização, filtros de areia, sistemas físico-químicos, sistemas naturais
Compostos orgânicos voláteis	"Stripping", transferência de gás, adsorção em carvão activado
Organismos patogénicos	Cloração, hipoclorinação, cloreto de bromo, ozonização, radiaões UV, lagoas de estabilização, sistemas naturais
Azoto	Nitrificação e desnitrificação, nitrificação e desnitrificação em filme fixo, " stripping" de amónia, troca iónica, cloração ao "breakpoint", sistemas naturais
Fósforo	Adição de sais metálicos, coagulação/ sedimentação com cal, remoção biológica, remoção biológica/ química, sistemas naturais
Azoto e fósforo	Remoção biológica de nutrientes
Compostos orgânicos refractários	Adsorção em carvão activado, ozonização, sistemas naturais, radiação UV (ultra-violeta), cloração
Metais Pesados	Precipitação química, troca iónica, sistemas naturais
Compostos orgânicos dissolvidos	Troca iónica, osmose inversa, electrodiálise

Assim, o tratamento das águas residuais, que ocorre numa Estação de Tratamento de Águas Residuais, (ETAR) consiste em quatro fases designadas por tratamento preliminar, primário, secundário e terciário e está representado esquematicamente na figura 2.5.

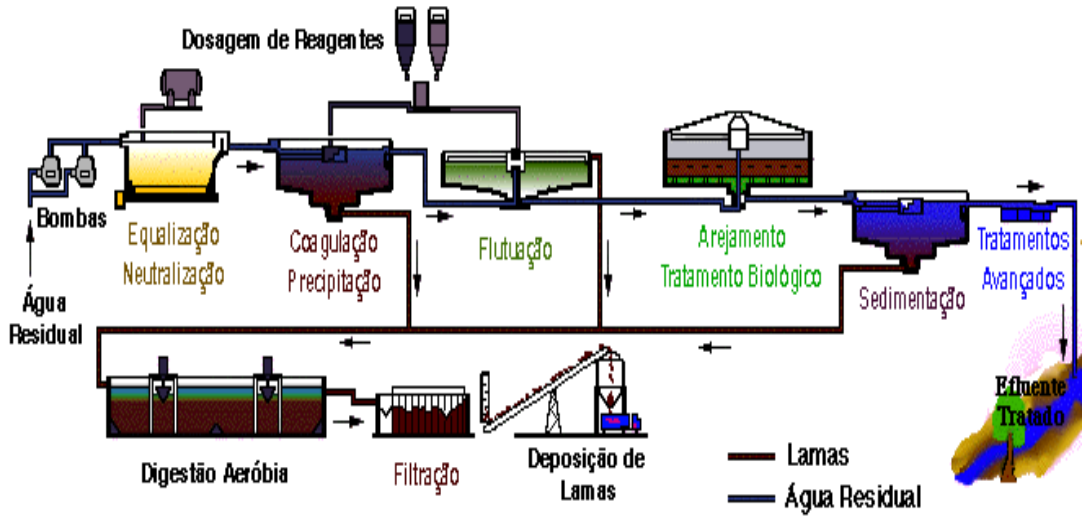


Figura 2.5. Esquema geral de uma Estação deTratamento de Águas Residuais, (ETAR).

No tratamento preliminar executa-se toda uma série de operações cuja finalidade visa criar condições para a optimização dos tratamentos seguintes, melhorando a sua eficiência.

A primeira operação unitária que ocorre numa ETAR é a gradagem. Uma grade é um elemento com aberturas, geralmente de tamanho uniforme, que se utiliza para reter os sólidos grosseiros existentes na água residual. Esta operação tem como objectivo evitar que estes entupam tubagens, obstruam caleiras, ou prejudiquem o funcionamento dos restantes orgãos de tratamento. Quando se prevê que a água residual transporte areias deve ser instalado um desarenador à entrada da estação de tratamento. Os sólidos que ficam retidos nas grades são denominados sólidos ou materiais gradados. Estes sólidos são lançados em aterro.

A equalização é uma operação unitária que consiste em diminuir ou até eliminar as cargas. A equalização é geralmente obtida através do armazenamento das águas residuais num tanque de grandes dimensões, a partir do qual o efluente é bombeado para a linha de tratamento. Com a equalização é possível controlar os caudais no sistema, evitar variações na carga orgânica, controlar o pH do efluente, obter capacidade de armazenamento e evitar elevadas concentrações de substâncias tóxicas.

O tratamento primário consiste numa série de operações/processos unitários que podem ser:

Coagulação/ floculação:

Com este tratamento pretende-se reduzir os sólidos em suspensão, a turbidez e a CBO_5 das águas. As pequenas dimensões das partículas presentes na água, assim como a existência de cargas negativas na sua superfície originam suspensões coloidais muito estáveis e que dificilmente sedimentam. O processo coagulação tem por finalidade destabilizar estas suspensões.

Assim, a adição de sais que contenham iões de carga eléctrica elevada (coagulantes), juntamente com um sistema de agitação rápida, promovem a sua destabilização que provoca a destruição dos coloídes. As partículas, já divididas serão agregadas, na operação seguinte, a floculação, que ocorre com agitação lenta e que promove o contacto entre as partículas de modo a que se unam e formem agregados de maior dimensão e portanto mais facilmente sedimentáveis. Nesta etapa pode, também, se necessário, recorrer-se à adição de floculantes (compostos químicos que facilitam o processo de agregação das partículas). Os factores que influenciam estas operações/processos são; o tipo e a dose de coagulante/floculante, o tempo e a energia de agitação nas duas fases do tratamento, as características da suspensão coloidal, a temperatura, o pH e alcalinidade da solução.

Flotação/flutuação:

Esta operação é utilizada na remoção de óleos, gorduras e sólidos suspensos e na separação e concentração de lamas. O processo de flotação consiste em pressurizar o efluente na presença de ar suficiente para se aproximar da saturação. Quando a mistura ar/líquido é libertada à pressão atmosférica, formam-se pequenas bolhas de ar que são libertadas da solução. Os flocos, os sólidos suspensos e as partículas de óleos ficam agregados a estas bolhas de ar e são removidos.

Sedimentação/decantação:

É a operação unitária através da qual, pela acção da gravidade, as partículas em suspensão com um peso específico superior ao da água se separam desta. Esta operação é muito utilizada para a eliminação de areias, matéria em suspensão (nos sistemas de tratamento

biológico, lamas activadas, lagoas de estabilização, ou ainda quando são adicionados reagentes para provocar uma precipitação de uma determinada substância).

Em função da concentração em sólidos e da natureza das partículas (densidade e forma), distinguem-se diferentes tipos de sedimentação (discreta, floculenta, retardada e compressão).

A operação decorre em unidades designadas por decantadores que recebem a água residual proveniente do tanque de equalização (quando existe), isenta de sólidos grosseiros, permitindo que esta deposite os sólidos orgânicos e inorgânicos em suspensão. O rendimento da operação depende não só da carga hidráulica como do tempo de retenção.

Os métodos de tratamento em que a remoção de contaminantes é efectuada através de reacções biológicas são designados por processos unitários biológicos e/ou tratamento secundário. São processos biológicos, que podem ser realizados em meio aeróbio, anaeróbio, anóxico ou facultativo. Pode ser feito através de lamas activadas (biomassa suspensa), através de leitos percoladores ou discos biológicos (biomassa fixa) ou através de lagunagem (sistemas aquáticos por biomassa suspensa). São usados principalmente para remover substâncias orgânicas biodegradáveis (coloidais ou dissolvidas).

O sistema de tratamento por lamas activadas é o processo biológico de tratamento de águas residuais, realizado por uma comunidade mista e variável de microrganismos, na presença de oxigénio. O metabolismo daqueles degrada a matéria orgânica que a converte em gases que escapam para a atmosfera, e em material biológico que pode ser removido por sedimentação. O tratamento é realizado num ou mais tanques de arejamento, onde as condições de mistura e as necessidades de oxigénio são asseguradas através de um sistema de arejamento forçado. O sistema de tratamento por lamas activadas pode ou não incluir decantação primária (dependendo do regime de funcionamento). Esta operação permite a remoção de cerca de 70% dos sólidos em suspensão e parte do carbono orgânico (30%) presentes na água residual (Metcalf e Eddy, 1991).

Ao tratamento biológico segue-se a decantação secundária, onde ocorre a separação entre os flocos biológicos (massas biologicamente activas resultantes de processos da floculação de partículas coloidais orgânicas e inorgânicas e de células vivas) e a água residual. Esta separação dá origem a um efluente secundário clarificado e a lamas espessadas que, em parte, são recirculadas para o tanque de arejamento, com vista a manter a relação alimento/microrganismos desejada. Esta relação, comummente designada por F/M (*food/microorganisms*), é de grande importância no que respeita à obtenção de lamas facilmente decantáveis. As lamas, formadas no tanque de arejamento, apresentam boas características de sedimentabilidade quando os valores da relação F/M variam em três intervalos distintos: alta carga (arejamento rápido), média carga (arejamento convencional) e baixa carga (arejamento prolongado). A cada um desses intervalos correspondem determinados estados de actividade dos microrganismos, que caracterizam os respectivos regimes do sistema (Metcalf e Eddy, 1991).

Os leitos percoladores são reactores biológicos de biomassa fixa, cujo meio de enchimento poderá ser constituído por diversos materiais, como pedra ou plástico, e onde a água residual é distribuída continuamente. O tratamento ocorre à medida que a água residual percola pelo biofilme fixo. Muitos leitos percoladores convencionais utilizam pedras como meio de enchimento, contudo este tem vindo a ser substituído por plástico com o intuito de aumentar a capacidade de tratamento. Além do meio de enchimento, outros componentes fazem parte dos leitos percoladores, como é o caso do sistema de drenagem, da estrutura que contém o meio de enchimento e da rede de distribuição de água residual. O sistema de drenagem é importante, tanto para recolha do efluente líquido, como estrutura porosa que permite a circulação de ar. O efluente recolhido é encaminhado para o decantador onde os sólidos são separados da água residual tratada.

Na prática, uma porção de efluente recolhido do sistema de drenagem ou do fundo do decantador é recirculado para o sistema de alimentação do leito percolador,

habitualmente para diluir a carga de água residual afluente ao leito e para não deixar que este seque, o que poderia condicionar a actividade dos microrganismos, podendo levar à sua morte, e consequente ineficiência do sistema (Metcalf e Eddy, 1991).

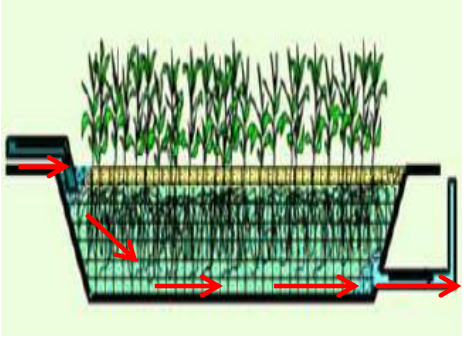
Os factores que mais influenciam os processos de digestão aeróbia são a temperatura, o pH, a biodegradabilidade do efluente, a quantidade de nutrientes, a inibição por outros compostos, o tempo de retenção do efluente (TR) e das lamas (TRS) e a carga hidráulica.

Os tratamentos biológicos, podem também ocorrer na ausência de oxigénio requerendo-se para isso microorganismos anaeróbios e/ou facultativos. Estes, degradam a matéria orgânica em dióxido de carbono, metano e amónia. A aplicação desta tecnologia, para tratamento de águas residuais tem-se vindo a desenvolver nos últimos anos competindo, em alguns casos com os processos aeróbios. De facto, permite tratar efluentes com cargas orgânicas mais elevadas, requer menor necessidade de nutrientes, origina uma menor quantidade de lamas, consome menos energia visto que não há necessidade de arejamento e a eficácia na remoção de matéria orgânica é similar aos processos aeróbios.

Porém, as condições de operação são limitadas (gamas de pH muito estreitas, à temperatura ambiente o processo é muito lento, pouca eficácia para baixas concentrações de CBO_5, necessidade de maiores tempo de retenção, existência de muitos inibidores do processo, etc). O reactor de leito fixo e fluxo ascendente (UASB-Anaerobic Sludge Blanket) é dos mais utilizados. É um reactor cuja biomassa suspensa forma “flocos” de dimensões consideráveis que sedimentam facilmente no fundo do reactor, dispensando a necessidade do decantador. O reactor tem três zonas: digestão, sedimentação e separação gás – líquido – sólido. O digestor anaeróbio de duas fases é constituído por dois digestores em série com grupos de microorganismos e condições ambientais diferentes: hidrolíticos e formadores de ácidos gordos voláteis, no primeiro e acetogénicos e metanogénicos o segundo.

As lamas produzidas em qualquer tipo de tratamento biológico e que não são recirculadas, são normalmente processadas em três etapas: digestão, desidratação e eliminação. A fase de digestão remove a matéria orgânica e promove a sua estabilização.

A desidratação reduz o seu teor de água. Finalmente, a sua disposição final pode ser a aplicação como correctivo em agricultura, incineração ou deposição em aterro (Basile *et al.*, 2011).



A construção de leitos de macrófitas consiste na aplicação de um princípio que pretende reproduzir, em ambiente controlado, os mecanismos de degradação de poluentes que ocorrem em zonas húmidas. Os leitos de macrófitas são constituídos por um material de enchimento, natural ou artificial, que além de funcionar como filtro, serve de suporte às plantas (macrófitas). O complexo conjunto de materiais orgânicos e inorgânicos presentes nestes leitos, bem como as diversas oportunidades de trocas de gás/água, favorecem a presença de uma comunidade diversificada de microrganismos (aeróbios e anaeróbios), com capacidade para degradar ou transformar uma grande variedade de substâncias, como seja matéria orgânica (Metcalf e Eddy, 1991).

Existem diversos tipos de leitos de macrófitas: leitos de fluxo superficial, de fluxo sub-superficial e sistemas híbridos que incorporam o fluxo superficial e sub-superficial (Metcalf e Eddy, 1991). Os leitos podem também ser combinados com tecnologias de tratamento convencional, tendo em vista a obtenção de melhores eficiências de remoção.

Os tratamentos biológicos são também usados para remover nutrientes (azoto e fósforo) (Metcalf e Eddy, 1991).

O tratamento terciário ou avançado, que tem por finalidade a desinfecção, o controlo de nutrientes e a remoção mais efectiva de compostos orgânicos refractários, dissolvidos e ou voláteis nem sempre é efectuado, somente nos casos em que a descarga do efluente irá ocorrer em zonas sensíveis, (cloração, ozonização, troca iónica, membranas, adsorção em carvão activado, etc).

2.5. PROBLEMÁTICA DOS POLUENTES/CONTAMINANTES EMERGENTES

Durante décadas a comunidade científica centrou os seus esforços no estudo de poluentes químicos cuja presença no meio ambiente já está regulada pelas diferentes legislações. Estes contaminantes, são na sua maioria, apolares, tóxicos, persistentes e bioacumuláveis (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, os policlorobifenilos (PCBs), ou as dioxinas, etc.) (Barceló *et al.*, 2008).

Porém, nos últimos anos, o desenvolvimento de novos e mais sensíveis métodos de análise permitiram detectar a presença de outros contaminantes, potencialmente perigosos, denominados genericamente por contaminantes emergentes. Estes contaminantes, cujo estudo se encontra nas linhas de investigação prioritárias dos principais organismos dedicados à protecção meio ambiental e de saúde pública, como seja a OMS, a Agência para a Protecção do Ambiente (EPA) ou Comissão Europeia (CE) definem-se como contaminantes desconhecidos ou não reconhecidos como tal e cuja presença no meio ambiente não é necessariamente nova, mas sim a preocupação com as suas consequências.

Os contaminantes emergentes são compostos dos quais pouco se sabe acerca da sua presença e do seu impacto nos diferentes compartimentos ambientais, razão pela qual e como consequência não estão regulamentados (Deblonde *et al.*, 2011). A atenção crescente sobre estes compostos reside no facto de, apesar de serem detectados em baixas concentrações, possuem propriedades físico-químicas xenobióticas, são persistentes, produzem efeitos tóxicos, podem induzir a disrupção endócrina, são ubícuos, podem ser bioacumuláveis e os seus mecanismos de biodegradação e eliminação são pouco conhecidos (Esplugas *et al*., 2007).

Outra característica destes compostos, é que devido à sua elevada produção e consumo não necessitam de ser persistentes para ocasionar efeitos negativos (Pham *et al.*, 1997; Daughton *et al*., 1999; Petrovic *et al.*, 2003).

A lista dos contaminantes emergentes inclui uma grande variedade de produtos de uso diário com aplicações industriais e domésticas.

Alguns já integram a Directiva das Normas de Qualidade Ambiental (Directiva *2008/105/CE*), como sejam os retardantes de chama bromados e os detergentes do tipo alquilfenol e seus derivados. Outros, como os pesticidas já estão sujeitos a legislação,

porém a descoberta de produtos de degradação tóxicos renovou o seu interesse. Finalmente, os detergentes perfluorados e os produtos farmacêuticos cujos riscos no meio ambiente não são totalmente conhecidos, ainda não têm cobertura legal. Porém, o documento COM (2011) 875 final: Relatório da Comissão ao Parlamento Europeu e o Conselho relativo aos resultados da revisão do anexo X da Directiva *2000/60/CE* do Parlamento Europeu e do Conselho, respeitante às substâncias prioritárias no domínio da política da água já refere 3 produtos farmacêuticos.

2.5.1. CONTAMINANTES EMERGENTES E DISRUPÇÃO ENDÓCRINA

Figura2.6. Panorama dos contaminantes emergentes em águas de abastecimento e disrupção/perturbação endócrina (Purceno, 2009).

De entre a enorme variedade de contaminantes emergentes com as suas diferentes estruturas e funções, existem aqueles, que incorporam o grupo dos disruptores endócrinos, (EDCs- Endocrine Disrupting Compounds/ Chemicals), como se pode observar na figura 2.6.

Entende-se por disruptor/perturbador endócrino como sendo qualquer substância química que interfira nas funções do sistema endócrino. Todos os processos fisiológicos dos seres vivos são governados por dois sistemas: o nervoso e o endócrino. O primeiro regula os processos fisiológicos por meio de impulsos nervosos conduzidos pelos neurónios, enquanto que o segundo utiliza mensageiros químicos, as hormonas, para mediar estes processos. As hormonas agem em determinadas células denominadas células

alvo ou substracto. Uma célula alvo responde a uma molécula hormonal por possuir receptores específicos à interacção molecular. A interacção receptor-hormona pode ocorrer de dois modos:

Agonista – uma molécula hormonal liga-se a um receptor provocando uma resposta que terá um efeito biológico específico.

Antagonista – a hormona liga-se ao receptor bloqueando a acção agonista de outra molécula. Moléculas antagonistas são amplamente utilizadas em formulações farmacêuticas.

A especificidade do efeito biológico desejado faz com que este processo seja altamente especializado e qualquer anomalia (concentrações mais elevadas de moléculas hormonais, interacção receptor-hormona deficiente, etc) pode provocar imediatamente efeitos adversos. Os disruptores endócrinos são, assim, compostos químicos sintéticos e substâncias naturais (estrogénios naturais e fitoestrogénios) que mesmo em concentrações muito baixas, (μg/L e ng/L) interagem com o sistema endócrino desregulando-o (Dalrymple *et al.*, 2007). Estas substâncias podem perturbar o funcionamento do sistema endócrino mimetizando as hormonas, estimulando a formação de mais células alvo, bloqueando os sítios receptores nestas células, acelerando a síntese e secreção das hormonas, desactivando as enzimas responsáveis pela secreção das mesmas e/ ou destruindo a sua capacidade em interagir com os receptores celulares (Birkett *et al*., 2003).

Como consequência, os sistemas metabólicos são alterados, o que tem implicações neurológicas e reprodutivas (Santos *et al*., 2010; Bolong *et al*., 2008).

A nível institucional, a preocupação relativamente aos desreguladores endócrinos iniciou-se com o encontro, em Dezembro de 1996 – Weybridge (Reino Unido) onde, mais de setenta cientistas e responsáveis políticos da União Europeia, dos EUA, (Estados Unidos da América) e do Japão, organizações como a OCDE, (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico), a OMS, a Fundação Europeia da Ciência e o Conselho Europeu das Federações da Indústria Química e organizações não governamentais, trocaram conhecimentos sobre os potenciais impactes das substâncias endócrinas na saúde do ser humano e da fauna selvagem e procurou-se estabelecer um plano integrado de investigação e monitorização neste domínio. Seguiram-se algumas iniciativas políticas que culminaram, na Comunidade Europeia, em 1999, com a Comunicação da Comissão das Comunidades Europeias ao Conselho e ao Parlamento

Europeu da "Estratégia comunitária em matéria de desreguladores endócrinos" (COM (1999) 706).

Actualmente, vários consórcios estudam esta problemática, tais como o ARCEM, (Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators) que se centra na monitorização de substâncias estrogénicas em amostras de água natural, o EDSTAC, (Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Coommitee) que valida métodos de ensaio identificadores de substâncias com capacidade disruptora, o EDSP, (Environmental Disruptor Screening Program) que identifica e caracteriza todos os efeitos relacionados, etc.

2.5.2. CONTAMINANTES EMERGENTES

Listam-se, de seguida, as classes de contaminantes emergentes que necessitam de ser estudados com mais urgência devido à escassez de dados ambientais e ecotoxicológicos e às possíveis consequências da sua presença no meio em que se encontram:

– Retardantes da chama bromados;

– Cloroalcanos;

– Pesticidas polares;

– Compostos perfluorados;

– Compostos farmacêuticos;

– Drogas ilícitas;

– Metabólitos e/ou produtos de degradação das substâncias anteriores.

2.5.2.1. RETARDANTES DE CHAMA BROMADOS

Os retardantes de chama bromados, (BFRs), como sejam o tetrabromo bisfenol A, (TBBPA), o hexabromociclododecano, (HBCD) e os polibromodifeniléteres, (PBDEs) são utilizados numa gama variada de produtos comerciais, tais como

mobiliário, plásticos, tecidos, aparelhos electrónicos, etc., (Frederiksen *et al*., 2009). A produção de retardantes de chama a nível mundial é de 200 mil toneladas/ano, das quais cerca de 47 mil correspondem a PBDEs (Birnbaum *et al*., 2004).

A importância destes compostos radica na sua grande ubicuidade, visto que foram detectados num amplo leque de amostras, tanto humanas como animais e em diferentes meios ambientais (Eljarrat *et al*, 2007). Para além disso, foram encontradas em zonas muito afastadas do local de maior produção e utilização (Birnbaum *et al.*, 2004; Alaee, 2003). Para alem da sua persistência e biodisponibilidade evidenciam alguns indícios de efeitos adversos como neurotoxicidade, disrupção endócrina e cancro.

2.5.2.2. CLOROALCANOS

As parafinas cloradas, PCs, ou cloroalcanos são compostos industriais obtidos pela mistura de alcanos policlorados, de cadeia linear, com cadeias hidrocarbonadas que podem variar entre 10 a 30 carbonos e percentagens de cloro compreendidas entre 30 a 70%. Estes compostos industriais caracterizam-se por apresentar baixa pressão de vapor ($10^{-5}/10^{-6}$ mmHg), viscosidade elevada, propriedades retardantes de chama e estabilização química. Estas características levam a que sejam utilizados como lubrificantes, plastificantes, piroretardantes e em aditivos na produção de tintas, (United Nations Environmental Programme, 1996).

A produção mundial ronda as 300.000 toneladas/ano, mas as de cadeia curta são as mais utilizadas e também as mais tóxicas (Santos *et al*, 2006).

Estas substâncias foram consideradas como muito tóxicas para os organismos aquáticos, são persistentes, bioacumuláveis em algumas espécies e podem ser transportadas a grandes distâncias. As PCs tem propriedades físico e químicas similares a outros poluentes persistentes como aos PCBs, toxafeno e DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano) (Santos *et al.*, 2006).

As parafinas cloradas não têm origem natural conhecida e por isso, os níveis presentes no meio ambiente são o resultado da sua produção e uso (despejo inadequado de resíduos). Devido à sua baixa volatilidade e solubilidade aliada ao seu carácter lipofílico apresentam uma forte tendência para se adsorverem em sedimentos e a bioacumular-se. Foram detectados em peixes, aves, e mamíferos em níveis até aos 12 mg/Kg (United Nations Environmental Programme, 1996).

Em humanos também foram encontrados, em diferentes órgãos, até 190 µg/Kg de tecido adiposo. Na água encontram-se, habitualmente adsorvidos à matéria particulada e em níveis de poucos µg/L (United Nations Environmental Programme, 1996).

A análise das PCs é difícil devido à grande complexidade das misturas e por apresentarem propriedades físico-químicas muito diversas (Castells *et al.*, 2004).

2.5.2.3. PESTICIDAS POLARES E METABÓLITOS

Os pesticidas, em especial os apolares, devido à regulamentação a que foram sujeitos, foram estudados durante décadas e é, consequentemente, razoavelmente bem conhecida a sua ocorrência bem como os seus efeitos. Porém, nos últimos anos surgiu a preocupação com os seus produtos de degradação, que são maioritariamente polares, e que se constatou serem mais ubícuos e tóxicos que os compostos que lhe deram origem (Chicharro *et al.*, 2005; Kowal *et al.*, 2009).

Alguns deles, como os produtos de degradação do DCPA (dimetiltetracloroterftalato), do alacloro, de outras acetanilidas e trazinas foram incluídos na lista dos contaminantes candidatos da Agência para Protecção do Meio Ambiente dos Estados Unidos da América (USEPA, 2006).

2.5.2.4. COMPOSTOS PERFLUORADOS

Os compostos perfluorados, (PFCs), são compostos utilizados em variados sectores da indústria e são hoje considerados contaminantes muito perigosos e amplamente encontrados o meio ambiente. Podem-se referir, como exemplos, o perfluoroctano sulfonato, (PFOS) e o ácido perfluoroctanoíco, (PFOA).

O primeiro é usado como refrigerante, detergente e polímero, em produtos farmacêuticos, piroretardantes, lubrificantes, cosméticos, etc. O PFOA, por seu turno, utiliza-se no fabrico de fluoropolímeros e fluoroelastómeros empregues na indústria têxtil, etc. Estes compostos, são tóxicos e persistentes, (o PFOA é carcinogénico e o PFOS é bioacumulável) (Schultz *et al.*, 2003; Becker *et. al.*, 2008).

Estes compostos foram detectados no sangue e fígado humanos (em concentrações até µg/ ml de sangue), em fígado e gordura de animais e em águas superficiais e subterrâneas (Villagrasa *et al.*, 2006).

2.5.2.5. FÁRMACOS E DROGAS ILÍCITAS

De todos os contaminantes emergentes, provavelmente, os que suscitam maior preocupação são os produtos farmacêuticos, devido ao seu potencial efeito tóxico.

O seu consumo, na EU cifra-se em toneladas/ano (Fent, *et al.*, 2006; Kasprzyk-Horderm *et al.*, 2008). A informação disponível acerca da ecotoxicologia destes compostos é escassa, não permitindo captar o modo de acção típico destas substâncias biologicamente activas (Jones *et al.*, 2004).

Em muitos casos, as consequências da sua presença, no meio ambiente, ainda não são claras. Porém, noutros, o risco parece já ser evidente e alarmante.

Se bem que, as primeiras evidências da sua presença em meio aquático tenham ocorrido nos anos 70, com a identificação em águas residuais, nos EUA, de ácido clofíbrico, somente nos anos 90 do século passado, se tornou alvo de investigação mais intensa (Daughton *et al.*, 1999).

À excepção dos antibióticos e dos estrogénios naturais, a maioria dos compostos farmacêuticos são substâncias químicas produzidas pelo Homem, não se encontrando, por isso, presentes na natureza. Assim sendo, se a sua presença é detectada no ambiente, só poderá provir do uso humano ou veterinário.

Entre os produtos farmacêuticos prescritos em medicina humana destacam-se os analgésicos/ anti-inflamatórios, como o ibruprofeno e o diclofenac, os antipilécticos, como a carbamacepina, os antibióticos, como a amoxiclina e o sulfametoxazol e os β-bloqueantes, como o metoprolol. A estes pode-se, adicionar, os cada vez mais utilizados em veterinária, (aquacultura, avicultura, suinicultura e ganadaria).

Os produtos farmacêuticos são um grupo de substâncias químicas que possuem propriedades terapêuticas. Estes compostos apresentam uma série de características que

os distinguem dos outros contaminantes químicos industriais (Heberer, 2002; Cunningham *et al*., 2006):

1) As substâncias farmacologicamente activas incluem compostos formados por moléculas grandes e quimicamente complexas com estrutura, peso molecular, funcionalidade e forma muito diversas.

2) São moléculas polares e têm mais que um grupo ionizável. O grau de ionização e suas propriedades dependem do pH do meio. São moderadamente solúveis em água e portanto lipofílicas.

3) São persistentes no meio ambiente podendo atingir níveis biologicamente activos.

4) Depois de administrados, as moléculas são absorvidas, distribuídas e sujeitas a reacções metabólicas que podem levar à sua modificação.

O fármaco, uma vez administrado, pode ser excretado sem sofrer nenhuma transformação ou pode ser metabolizado através de reacções bioquímicas, cujo mecanismo contém duas fases importantes (Heberer, 2002):

Fase I- reacções de oxidação, redução, hidrólise, alquilação, etc;

Fase II- formação de conjugados de glucurónidos ou sulfatos que são excretados, em forma de derivados mais polares e hidrofílicos, pela urina ou bílis, como metabólitos.

As principais fontes de compostos farmacêuticos de uso humano, no meio hídrico são: a sua excreção após uso, a incorrecta eliminação dos medicamentos não utilizados e, a uma escala muito menor os desperdícios e derrames ocorridos durante a sua produção (Jones *et al.*, 2004).

Os fármacos, ao serem excretados vão incorporar os contaminantes das águas residuais que vão estar sujeitas ao respectivo tratamento e que, na maior parte dos casos não vai além do tratamento secundário. Este é insuficiente para remover eficazmente estes compostos acabando, então por serem descarregados nos meios hídricos, contaminando rios, estuários, lagos e também, consequentemente águas subterrâneas e águas para consumo.

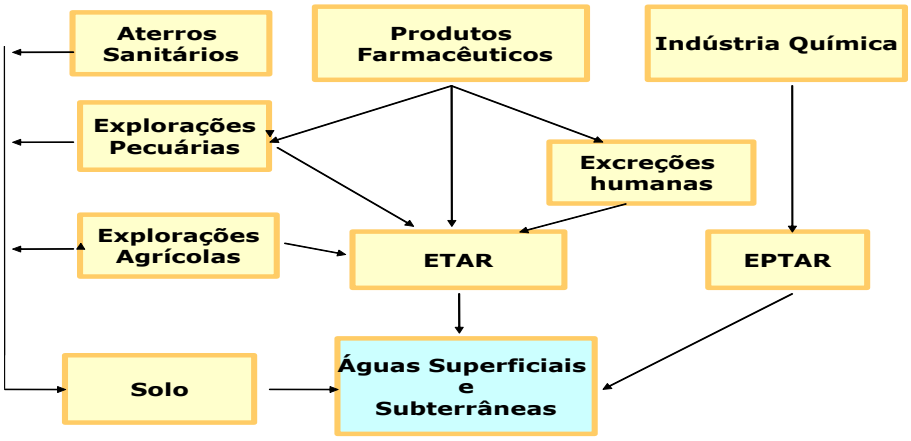


Figura 2.7. Possiveis rotas de exposição do meio hidríco à contaminação por produtos farmacêuticos.

A percentagem que é removida nas ETARs, é transferida para as lamas que, se são aplicadas na agricultura, podem contaminar o solo, escoar os seus lixíviados para as águas superficiais, bem como poderá ocorrer a sua infiltração, pondo em risco a qualidade das águas subterrâneas (Fent *et al.*, 2006). Da mesma maneira, os fármacos utilizados em medicina veterinária, podem entrar no meio hídrico através da aplicação de estrume em campos agrícolas e da sua consequente escorrência. Outra via da contaminação, pode ser a utilização directa de compostos farmacêuticos em aquacultura.

Áreas com elevada densidade populacional e/ou com presença significativa de animais de criação, constituem as situações mais preocupantes e, ao contrário das descargas industriais, não têm presentemente valores limite de descarga a partir de ETARs ou de fontes agrícolas (Jones *et al.*, 2004).

Os fármacos que têm sido detectados, no meio ambiente, seja directamente ou os seus metabólitos incluem: analgésicos/antiinflamatóros, antibióticos, antipiléticos, β-bloqueantes, reguladores lipídicos, meios de contraste para raios X, anticonceptivos orais, esteróides e outros broncodilatadores, tranquilizantes, citostáticos, etc (Fent *et al.*, 2006; Hernando *et al.*, 2006).

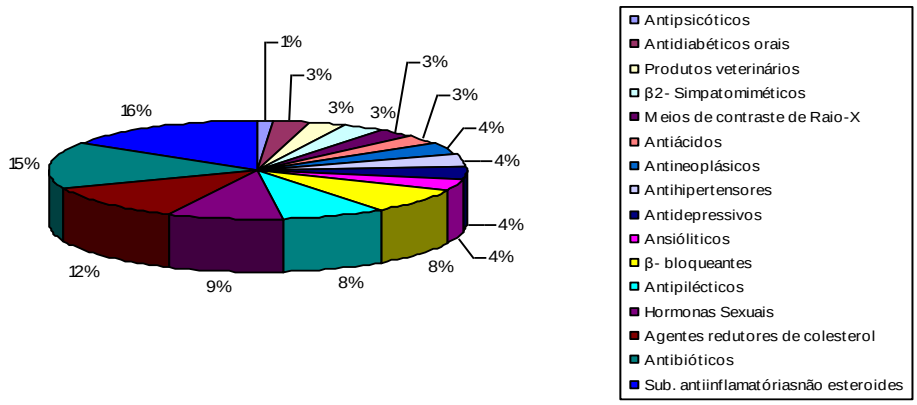


Figura 2.8. Classes de produtos farmacêuticos detectados no meio aquático (Santos *et al.*, 2010).

As concentrações em que têm sido encontradas em águas superficiais ou em águas subterrâneas (Fram *et al*., 2011) situam-se entre os ng/L ou µg/L. Em solos e sedimentos, aonde podem persistir durante largos períodos de tempo (o tempo de vida média do ácido clofíbrico estima-se em 21 anos), atingem concentrações até às g/Kg. (Hernando *et al.*, 2006).

Numerosos trabalhos têm demonstrado a sua presença em meio hídrico: em águas residuais urbanas (Nikolaou *et al.*, 2007), hospitalares (Langford *et al*., 2009) e em águas superficiais (Nikolaou *et al.*, 2007). Foram igualmente detectados em águas subterrâneas, em águas para consumo humano (Ternes *et al*., 2002; Stackelberg *et al*., 2004; Togola *et al*., 2008; Benotti *et al*., 2009) e inclusivamente em solos que são irrigados com águas residuais, (Belfroid *et al.*, 1999; Bedner *et al*., 2006, Kim *el al*., 2007; Zucatto *et al*., 2000) e/ou que são tratados com lamas produzidas em ETARs, *(*Langdon *et al*., 2011). Também foram detectados em lixíviados de aterros (Metzger, 2004; Lesley *et al*., 2011).

Apresenta-se, na tabela 2.8., para alguns produtos farmacêuticos de grande consumo, as concentrações detectadas em diferentes meios hidrícos referidas na literatura.

Tabela 2.8. Concentrações detectadas de alguns produtos farmacêuticos de grande consumo, reportados na literatura, para diferentes meios hidrícos, (µg/L).

Composto (Classe)	Efluentes de ETARs	Água superficial	Água subterrânea	Água consumo
Antibióticos				
Ciprofloxacina	2,378 (1) 5,6 (25)			
Doxiciclina	1,09 (1)			
Erithromicina	0,62 (1)	0,04 (15)		
Norfloxacina	0,33 (1)			
Ofloxacina	0,816 (1)	0,0032 (24)		
Roxithromicina	0,87(1) 0,036-0,069(6)			
Sulfametoxazol	0,6 (1) 0,010-0,090 (2) 0,310 (3) 0,600 (13) 0,046-0,317 (14) 0,038-0,407 (5) 1,34 (25)	0,300 (3) 0,0017-0,036 (5) 0,030 (15) 0,320-0,520 (11) 0,0019 (24) 0,043 (25) 0,06 (15)	1,110 (16) 0,050-0,08 (12) 0,410 (17) 0,0030 (24)	
Tetraciclina	0,180-0,620 (10)	0,160-0,980 (11)	0,220 (12)	
Trimetoprima	1,34 (1) 0,53 (25) 0,080 (2) 0,180 (3) 0,230 (4) 0,188 (5) 0,120-0,230 (10)	0,0009 (24) 0,020 (7) 0,0032-0,0053 (5) 0,004-0,019 (9)	0,0014 (24)	
Antidepressivos/Antipilécticos/Estimulantes				
Carbamazepina	2,1 (1) 0,300-1,200 (2) 0,033-1,318 (14) 1,0-1,400 (20) 0,073-0,729 (5)	0,190 (7) 0,0045-0,061 (5) 0,0654-0,0751 (18) 0,191 (15) 0,054 (23) 0,0139 (24) 0,6 (15)	0,900 (17) 0,0104 (24)	0,258 (21) 0,029 (15) 0,14 (15)
Antipirina	0,058 (31)			
Diazepam	0,090 (30)	0,0279-0,0336 (18) 0,012 (23)		0,0196-0,0235 (19)
Cafeína	12,0 (1) 9,9 (25) 2,02 (29) 6,0 (30)	0,1 (15)		
Analgésicos/Anti-inflamatórios				
Diclofenac	2,448 (1) 0,0250-5,450 (2) 1,200-1,400 (20) 0,088-0,127 (5)	0,011-0,068 (5) 0,09-0,282 (22) 0,0054 (24)	0,0097 (24)	0,006 (19)
Ácido acetilsalicílico		0,028-0,036 (18)		
Ibuprofeno	12,6 (1)	0.0055 (24)		
Indometacina	0,27 (1)			
Ketorolac	0,607 (31)			
Naproxeno	2,6 2 (1) 81-106 (8)	37-107(8) 0,0035 (24)	0,0012 (24)	

Tabela 2.8. Concentrações detectadas de alguns produtos farmacêuticos de grande consumo, reportados na literatura, para diferentes meios hidrícos, (µg/L) (cont.).

Composto (Classe)	Efluentes de ETARs	Água superficial	Água subterrânea	Água consumo
Reguladores lipídicos				
Ácido clofíbrico	0,360 (1) 0,0007-0,082 (14)			0,053-0,270 (19)
Ácido fenofíbrico	0,380 (1)	0,0006 (24)	0,0004 (24)	
Bezafribato	2,2 (1)	0,0034 (24)		
Genfibrosil	2,86 (1)			
β-bloqueantes				
Metoprolol	0,18 (1)	0,380 (23) 0,0008 (24)	0,0003 (24)	
Acebutolol		0,170 (23)		
Atenolol	1,025 (1)	0,900 (23) 0,0047 (24)	0,0055 (24)	0,023 (23)
Propanolol		0,035-0,107 (9) 0,0012 (24)		0,0018 (24)
Sotalol		0,160 (23)	0,560 (17)	0,003 (23)
Diuréticos				
Furosemida		0,11 (23)		
Receptores antagonistas				
Ranitidina	0,135 (27) 0,01 (28) 0,603 (30)	0,01 (28)		
Hormonas e anticonceptivos orais				
17β-estradiol	0,051 (26)	0,2 (24)		0,0004 (24)
17α-Etinilestradiol	0,8 (26)	0,0034 (23) 0,0014 (24)		0,0012 (24)
Estrona	0,12 (26)	0,001 (23) 0,0005 (24)		0,0007 (24)
Meios de constraste de raios-X				
Ácido aminotrizóico			1,1 (17)	
Iopromida	3,0 (1)			
Cosméticos/Outros				
Galaxolida	1,225 (1)			

(1)(Deblonde *et al*.,2011); (2)(Andreozzi *et al*., 2003); (3)(Brown *et al*., 2006); (4)(Gulkowska *et al*.,2008); (5)(Kim *et al*.,2007); (6)(Clara *et al*.,2005); (7)Focazio *et al*.,2008); (8)(Boyd *et al*.,2003; (9)(Roberts *et al*.,2006); (10)(Gulkowska *et al*.,2007); (11)(Yang *et al*.2003); (12)(Karthikeyan *et al*.,2006); (13)(Carballa *et al*.,2004); (14)(Castiglioni *et al*.,2005; (15)(Stackelberg *et al*., 2007); (16)(Barnes *et al*.,2008); (17)(Sacher *et al*.,2001); (18)(Moldovan,2006); (19)(Jones *et al*.,2005); (20)(Gebhardt *et al*., 2007); (21)(Stackelberg *et al*., 2004); (22)(Kosjek *et al*.,2005); (23)(Huerta-Fontela *et al*., 2011); (24)(Vulliet *et al*., 2011); (25)(Batt *et al*., 2006); (26)(Kolpin *et al*., 2002); (27)(Petrovic *et al*., 2005); (28)(Fent *et al*., 2006); (29)(Santos *et al*., 2009); (30)(Valcárcel *et al*.,2011); (31)(Rosal *et al*.,2009).

A preocupação ambiental não passa, necessariamente, pelo elevado volume de produção de um determinado composto farmacêutico, mas sim pela sua persistência no ambiente e pela sua actividade biológica crítica, resultando na elevada toxicidade e no potencial para gerar efeitos nos processos biológicos chave, como é o caso da reprodução. Segundo, Filho (2007), para além da persistência dos fármacos no ambiente, outro problema resulta de estes terem sido produzidos para desencadearem efeitos fisiológicos específicos, tornando o biota mais susceptível a impactes advindos da presença destes compostos no meio hídrico, como seja a disrupção endócrina. Além disso, a sua introdução contínua pode torná-los "pseudo persistentes" (Hernando *et al.*, 2006).

Segundo Boyd *et al*., (2002), pesquisas recentes têm demonstrado que muitos compostos farmacêuticos podem ser bioacumuláveis, afectando negativamente os organismos aquáticos através da alteração dos seus processos fisiológicos, funções reprodutivas, aumentando as taxas de cancro, bem como podem contribuir para o desenvolvimento da resistência de estirpes de bactérias a antibióticos.

De um modo geral, pouco se sabe acerca dos efeitos causados nas espécies *nontarget* no ambiente. As relações dose-resposta dos fármacos normalmente são analisadas facilmente nos organismos alvo, sejam eles humanos ou animais. Contudo, não existem certezas acerca da variedade de espécies *nontarget* que tenham sido testadas com factores tais como a dosagem, o tempo de exposição e de resposta, acção farmacocinética, bem como a presença (ou ausência) de outros produtos químicos (Jones *et al.*, 2004).

Pomati *et al.*, (2006) investigaram, os efeitos provocados pela mistura de determinados compostos detectados no ambiente em baixas concentrações (ng/L). A mistura de compostos avaliados foi constituída por atenolol, bezafibrato, carbamazepina, ciclofosfamida, ciprofloxacina, furosemida, hidroclorotiazida, ibuprofeno, lincomicina, ofloxacina, ranitidina, salbutamol e sulfametoxazol. Segundo os autores, a exposição ambiental a esta mistura de fármacos inibiu o crescimento de células embrionárias do rim humano (resultados confirmados por Guerrero-Preston *et al*., (2008)), tendo-se verificado um decréscimo de 30% na proliferação celular quando comparada com os ensaios com amostras de controlo. Deste modo, concluíram que a combinação de diversos fármacos a concentrações na ordem dos ng/L, pode inibir significativamente a proliferação de células afectando a sua fisiologia e morfologia.

De acordo com Crane *et al.*, (2006), a continua introdução de fármacos no meio hídrico, conduz mais facilmente a efeitos crónicos que a efeitos agudos. Uma

consequência disso é a alteração de comportamento que reduz a *fitness* individual (adaptabilidade) de um organismo.

Como resultado de todas estas investigações, alguns fármacos estão a ser considerados como possíveis candidatos a ser incluídos na lista dos contaminantes orgânicos prioritários em águas para consumo humano pela USEPA (USEPA, 2006), (diclofenac, carbamazepina, cloranifenicol, etc). Na Comunidade Europeia, ainda não foram fixados limites máximos para este tipo de águas.

Em Kümmerer, (2009) sugerem-se estratégias para todos os intervenientes no processo (companhias farmacêuticas, pacientes, pessoal médico, hospitais, companhias de seguros, técnicos de tratamento de águas residuais e de consumo e políticos) para reduir a entrada dos produtos farmacêuticos no meio ambiente.

Associado à problemática dos compostos farmacêuticos pode-se ainda referir, como importante o estudo das drogas ilícitas (Petrovic *et al.*, 2008). A presença destes compostos no meio ambiente foi referida por diversos autores e concretamente em meio aquático (Boleda *et al.*, 2009; Bartelt-Hunt *et al*., 2009; Jurado *et al*., 2012).

O estudo destas substâncias tem um objectivo duplo: por um lado determinar a sua presença, o seu destino e os possíveis efeitos das mais consumidas e dos seus principais metabólitos em meios ambientes aquáticos e, por outro lado estimar, a partir dos dados ambientais obtidos em águas superficiais ou residuais o seu consumo. Este tipo de estudos são importantes, mas praticamente inexistentes e poderiam ser uma alternativa mais rápida, económica e fiável para avaliar o consumo de estupaficientes que os actuais indicadores que se baseiam em estatísticas criminais, médicas e outras (Petrovic *et al.*, 2008).

2.6. PRESENÇA DE COMPOSTOS FARMACÊUTICOS/EDCs EM ÁGUAS RESIDUAIS

Como se viu na secção anterior, os compostos farmacológicos/EDCs são detectados em grandes quantidades nos sistemas aquáticos e inúmeras pesquisas indicam que estes compostos não são completamente eliminados durante o tratamento convencional aplicado nas estações de tratamento de águas residuais. Como consequência, essas substâncias são encontradas nos efluentes de ETARs, sendo por isso,

consideradas, como a principal fonte de contaminação das águas superficiais provocando um impacto significativo a nível sanitário e ambiental (Basile *et al*., 2011).

Boyd *et al*., (2003) mediram concentrações de naproxeno e triclosan de 81-106 ng/L e 10-12 ng/L respectivamente em efluentes de estações de tratamento em Louisiana, USA e em Ontário, Canadá.

Roberts *et al*., 2006 referiram, no seu estudo a presença de 11 compostos farmacêuticos em ETARs no Reino Unido, em concentrações que variavam entre os 11 ng/L e 69 µg/L.

Em Lindqvist *et al*., (2005) foi descrita a pesquisa de cinco produtos farmacêuticos, ibuprofeno, naproxeno, cetoprofeno, diclofenac e bezafibrato, em sete estações de tratamento de águas residuais e em três meios receptores dos efluentes das mesmas. Os fármacos alvo foram encontrados em todas as ETARs. O padrão da ocorrência foi a mesma em todos as estações. O ibuprofeno é um dos produtos farmacêuticos mais utilizados na Finlândia e consequentemente verificou-se ser o mais abundante. Nos processos de tratamento, a maior taxa de remoção foi observada para o ibuprofeno e a mais baixa para o diclofenac, 92%/8% e 26%/17%, respectivamente. Devido à remoção incompleta nas ETARs, os produtos farmacêuticos foram encontrados em rios com pontos de descarga destes efluentes. A jusante dos mesmos as concentrações diminuiram significativamente devido ao efeito de diluição.

A ocorrência de oito medicamentos (betabloqueadores: acebutolol, atenolol, metoprolol e sotalol, antiepilépticos: carbamazepina, antibióticos: fluoroquinolonas (ciprofloxacina, norfloxacina, ofloxacina)) foram avaliados no efluente bruto e tratado de 12 estações de tratamento de águas residuais na Finlândia. As concentrações médias na água residual bruta e tratada, variou de 1060-100 ng/ L e de 755<24 ng/ L, respectivamente (Vieno *et al*., 2007).

Os compostos farmacêuticos, cafeína, carbamazepina, ibuprofeno, cetoprofeno e naproxeno foram detectados em efluentes de ETARs em Sevilha, Espanha, com os teores de 2,02, 0,56, 8,20, 0,84 e 2,10 µg/L, respectivamente (Santos *et al*., 2009).

Bartelt-Hunt *et al*., (2009), fizeram amostragens de 20 compostos farmacêuticos, dos quais dois considerados drogas ilícitas (metanfetamina e D-anfetamina) em dois pontos de amostragem numa água superficial (Nebraska, USA) para estudar o impacto da descarga de uma ETAR, na sua qualidade. Assim, constataram que nas amostras colhidas

a montante da estação de tratamento as concentrações dos compostos variaram entre 1,9 ng/L e 30,3 ng/L enquanto que a jusante o intervalo passou para 2,3 ng/L -1600 ng/L.

Kasprzyk-Hordern *et al.*, (2009), referem no seu exaustivo estudo, que foram encontrados mais de 38 compostos farmacêuticos (antibióticos, antidepressivos, anticonvulsivos, antipiréticos/analgésicos e antinflamatórios não esteróides, reguladores lípidicos, β-bloqueantes, receptores antagonistas H_2 e diuréticos) em efluentes de ETARs no País de Gales, Reino Unido, em concentrações muito significativas, sendo que o composto que apresentou valor mais elevado foi antinflamatório/analgésico - tramadol (valor da ordem dos 28 μg/L).

Em Beijing, China (Sui *et al*., 2010) constataram a presença de 13 produtos farmacêuticos e 2 de cuidado pessoal em 4 ETARs e verificaram que os teores de entrada se encontravam no intervalo de 4,4 ng/L-6,6 μg/L e que os de saída ainda variavam entre os 2,2 ng/L e 320 ng/L.

Deblonde *et al*., (2011), no seu artigo de revisão, apresentaram os resultados de pesquisa de ocorrência de contaminantes emergentes em sistemas de tratamento de águas residuais durante os anos de 1999 a 2010. Constatou-se, que, para além de inúmeros compostos presentes, as suas concentrações eram muito elevadas à saída das estações. Os compostos que apresentaram teores maiores foram o analgésico/antinflamatório, ibuprofeno com 12,6 μg/L, a cafeína, um psico-estimulante com 12,0 μg/L e o ftalato, di-(2-etilhexil) ftalato com 14,2 μg/L.

2.7. TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DE ÁGUAS RESIDUAIS E A REMOÇÃO DE COMPOSTOS FARMACÊUTICOS/ EDCs

Os compostos farmacêuticos/EDCs vão estar mais ou menos presentes nas águas superficiais dependendo do tipo de tratamento instalado nas ETARs e da sua remoção. Os mecanismos de remoção não seguem um padrão, uma vez que a sua contribuição relativa depende das suas propriedades físico-químicas, da origem e composição da água residual, bem como dos parâmetros operacionais do sistema de tratamento de água residual (Santos *et al*., 2007; Cirja *et al*., 2008).

A remoção de micropoluentes em águas residuais ocorre através de transformações abióticas, volatização, partição, sorção e degradação biológica: Porém, os

últimos parecem ser predominantes (Cirja *et al*., 2008; Zhang *et al*., 2008; Basile *et al*., 2011).

As transformações abióticas envolvem processos de degradação da matéria orgânica por meios químicos (reacções de hidrólise, oxidação, etc.) e físicas (fotólise) e parecem ter pouca importância no tratamento de águas residuais convencionais, comparativamente à degradação biológica.

A volatização dos micropoluentes depende das suas pressões de vapor e das constantes de partição octanol/água (K_{ow}). Para compostos com H (constante da lei de Henry) da ordem dos 10^{-2} /10^{-3} atm.m^3/mol o processo parece ser significativo. Porém, para razões de $\frac{H}{K_{ow}}$ baixas, o processo deixa de ser relevante (Cirja *et al*., 2008).

Os processos de sorção ocorrem via adsorção e absorção. A adsorção juntamente com a partição pode ocorrer no processo de coagulação/precipitação e no tratamento biológico por adsorção às lamas. A partição/ adsorção depende das características do composto (hidrofobicidade e interações eletrostáticas). Para compostos hidrofóbicos, a capacidade de partição pode ser prevista a partir do coeficiente de partição octanol-água, (K_{ow}). A adsorção, no tratamento biológico, ocorre através de interacções electrostáticas entre os compostos com grupos carregados positivamente (por exemplo, os grupos amino) e a superfície da membrana carregada negativamente, dos microorganismos (Cirja *et al*., 2008)

A absorção, no tratamento biológico, envolve interacções hidrofóbicas entre os grupos alifáticos e aromáticos dos compostos e a membrana celular lipofílica de alguns microorganismos e as fracções lípídicas das lamas.

A quantidade de substância que sofreu sorção, C_{sor}, pode ser medida pela seguinte equação (Siegrist *et al*., 2004):

$$C_{sor} = K_d.SS.C_{Diss} \qquad (2.1)$$

onde K_d é a constante de sorção, que é definida como a partição do composto entre as lamas e a fase aquosa, SS representa a concentração dos sólidos suspensos e C_{Diss} é a concentração do composto dissolvido.

Os processos químicos de precipitação, como seja a coagulação/floculação e amaciamento, em que se utilizam reagentes químicos, (sais de alumínio ou ferro e carbonato de cálcio ou hidróxido de cálcio), para destabilizar as partículas existentes e/ou formar novos agregados que irão precipitar poderão ser uma via de remoção de compostos orgânicos por partição/adsorção nos precipitados.

O processo pode, também, ocorrer recorrendo à tecnologia de electrocoagulação/ floculação, (ECF). Esta aplica os princípios da coagulação/floculação a uma célula electroquímica e pode ser utilizada no tratamento de águas, sem recorrer à adição de coagulantes, (Butler *et al.*, 2011). O reactor onde decorre o processo, está dotado de uma fonte de corrente contínua e de vários eléctrodos que são habitualmente de ferro ou alumínio e que servem para fornecer à solução os iões destabilizadores das suspensões coloidais, substituindo os compostos químicos que se utilizam no tratamento convencional. No ânodo, vai decorrer a oxidação dos eléctrodos fornecendo, assim à solução, iões com carga positiva elevada. No cátodo, verifica-se a redução da água com libertação de hidrogénio e iões hidróxido. Estes iões vão reagir entre si através de reacções complexas para originar espécies poliméricas e /ou monómeros que vão ter um papel semelhante aos dos coagulantes tradicionais neutralizando a carga das partículas e promovendo a adsorção à sua superfície (Butler *et al.*, 2011). Os flocos formados são depois removidos mediante sedimentação ou flotação, recorrendo ao H_2 formado no cátodo.

Para compostos hidrofóbicos, a capacidade de partição pode ser prevista a partir do coeficiente de partição octanol-água, (K_{ow}). Constata-se, que somente os compostos com elevado valor de coeficiente de partição (log K_{ow}> 5) têm eficiências de remoção aceitáveis (Snyder *et al.*, 2003). Porém, muitos dos compostos farmacêuticos/EDCs são relativamente polares, apresentando coeficientes de partição inferiores a 3 e como resultado é de esperar que sejam fracamente removidos por precipitação. Assim, Snyder *et al.*, (2007), referem a ineficácia de remoção do diclofenac, da carbamazepina e do sulfametoxazol por coagulação, com a adição de 0,25 g/L de cloreto férrico. As remoções obtidas foram todas inferiores a 20%. Estes resultados corroboraram os obtidos por (Adams *et al.*, 2002; Ternes et al., 2002; Stackelber *et al.*, 2007; Huerta-Fontela *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2007).

Adicionalmente, pode-se esperar mais alguma remoção destes compostos hidrofóbicos, por adsorção, através de interações electrostáticas dos seus grupos polares com as partículas carregadas electricamente, por complexação ou transferência iónica

(Snyder *et al.*, 2003). Gu *et al.*, (2005), referem a precipitação das tetraciclinas com os iões Fe^{3+}, Mg^{2+} e Ca^{2+} e a formação de um complexo com o ião Al^{3+}. Choi *et al.*, (2008), num estudo do processo de coagulação com policloreto de alumínio (5 mg/L), a sete antibióticos da família das tetraciclinas, mostraram uma remoção de 21-54%, dependendo do composto. Doses mais elevadas de coagulante mostraram-se mais eficazes; (40-94% de remoção, para 40 mg/L). Dos sete compostos analisados a doxiciclina foi a que apresentou pior resultado.

A tecnologia de electrocoagulação/floculação (ECF) tem sido utilizada em tratamento de águas residuais industriais. Ren *et al.*, (2011) recorreram à tecnologia de electro- coagulação pulsada para remover de águas residuais de indústria farmacêutica um antibiótico. Utilizaram ânodos de ferro e alumínio e optimizaram as condições operacionais (densidade de corrente, distância entre eléctrodos, tempo de reacção, etc), num efluente sintético. Concluíram que o eléctrodo de ferro era mais eficaz que o de alumínio. Na água residual, utilizando as condições optimizadas, obtiveram o rendimento de remoção do antibiótico de 72,8% e uma diminuição de CQO de 69,9%.

O estudo da remoção do disruptor endócrino nonilfenol polietoxilado, presente nas águas residuais da indústria têxtil, foi feito por Henriques, (2004). Utilizando eléctrodos de alumínio obteve uma remoção de 94% para uma concentração afluente de 40 mg/L.

Carballa *et al.*, (2004) mostraram que a remoção de alguns produtos farmacêuticos (diclofenac, ibuprofeno, naproxeno, sulfametoxazole, etc) foi obtida por sorção às lamas existentes no tratamento por lamas activadas efectuado. A remoção final obtida foi de 40 a 60% para os anti-inflamatórios e 60% para o sulfametoxazol.

As fluoroquinolonas, (antibióticos), ciprofloxacina e norfloxacina foram substancialmente eliminadas no tratamento de águas residuais (80-90%) por sorção em lamas de depuração. Nas lamas digeridas, as fluoroquinolonas ocorreram com teores de mg/kg segundo Giger *et al.*, (2003).

Kim *et al.*, (2005), referiram que a oxitetraciclina é removida por sorção em sistemas de lamas activadas ao invés de sofrer biodegradação. Calcularam, também as constantes cinéticas do processo de adsorção.

Stasinakis *et al.*, 2010 mostraram que os disruptores endócrinos, bisfenol A, triclosan e 4-n-nonilfenol sofrem sorção a lamas, mas que a eficácia do processo não

depende do tempo de retenção das mesmas para os dois primeiros, verificando-se, porém, para o último um aumento significativo para tempos de retenção de 20 dias.

Remoções por sorção, em sistema de lamas activadas, foram obtidas por Yamamoto *et al.*, (2003), para diferentes EDCs: 42,9% para 17β- estradiol, 39,1% 17β-etinilestradiol, 47,4% para estriol, 46,2%b para octilfenol, 34,7% para o nonilfenol, etc.

Todos os autores citados relacionaram a taxa de remoção de cada composto com os respectivos valores de K_{ow}, seu grau de hidrofobicidade e o pH do meio.

Dependendo das respectivas constantes de ionização, pK_a, os produtos farmacêuticos/EDCs poderão encontrar-se em diferentes estados de ionização, consoante o pH do meio e assim, poderá variar a eficácia da sua remoção. Kim *et al.*, (2005) mostraram que a pH 6-7, antibióticos da família das tetraciclinas, visto não estarem carregados electricamente, eram removidos eficazmente por sorção às lamas. Urase *et al.*, (2005), testaram num reactor de membrana, (MBR), o comportamento de alguns micropuoluentes a diferentes pH e verificaram para pH<6, remoções superiores a 90% para o ibuprofeno e cetoprofeno, e para pHs abaixo de 5 somente remoções de 70%.

Os processos biológicos caracterizam-se, como se viu em 2.4.1, pela existência de uma comunidade mista e variável de microrganismos que utilizam a matéria orgânica em processos oxidativos com a finalidade da sua subsistência e reprodução. O processo decorre mais frequentemente em condições aeróbias, porém microorganismos facultativos óxicos/anóxicos desnitrificantes e anaeróbios como as bactérias metanogénicas podem, também, promover a degradação da matéria orgânica (Moharikar *et al.*, 2005).

Como a biodegradação é o mecanismo principal de remoção de matéria orgânica é importante conhecer o seu grau de biodisponibilidade (Burgess *et al.*, 2005). Em tratamento de águas residuais, a acessibilidade dos micropoluentes para a população microbiana pode ser definida em termos de biodisponibilidade. Em geral, esta consiste na combinação de propriedades físico-químicas relacionadas com os fenómenos de transferência de massa e distribuição de fases e de aspectos relacionados com os microorganismos tais como a permeabilidade das suas membranas, a sua acção enzimática, etc. A maior biodisponibilidade, e portanto o maior potencial para a degradação biológica depende principalmente da solubilidade dos compostos em meio aquoso (Cirja *et al.*, 2008).

A biodegradação, depende das condições em que decorre, como por exemplo o potencial redox, temperatura, e a população microbiana presente.

Vários estudos reportam taxas de eliminação através de processos biodegradativos como variando de quase inexistentes a uma alta degradação, para diversas substâncias, diferentes tipos de estações de tratamento de águas residuais e condições operativas:

Kasprzyk-Hordern *et al.*, (2009) monitorizaram durante cinco meses o destino de 55 compostos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais (PCP), disruptores endócrinos e de drogas ilícitas, presentes nos efluentes de duas ETARs (Cilfynudd e Coslech) no Reino Unido, com diferentes tecnologias de tratamento: lamas activadas e leitos percoladores, respectivamente. Os resultados obtidos, indicaram claramente que o tratamento por lamas activadas é muito mais eficiente na remoção dos compostos farmacêuticos investigados, do que os leitos percoladores, apesar de mesmo assim, não conseguirem evitar a sua descarga no meio hídrico. De um modo geral, o tratamento por lamas activadas demonstrou uma baixa eficiência de remoção (< 50%) para alguns dos compostos farmacêuticos estudados: metronidazol (23%), diclofenac (33%), codeína (42%), carbamazepina (24%), tramadol (36%), propranolol (33%). Os leitos percoladores utilizados na ETAR de Cilfynudd, removeram ainda mais ineficientemente os compostos farmacêuticos, tendo-se verificado que mais de metade dos fármacos investigados não excederam os 50% de eficiência de remoção. Exemplo disto, são o diclofenac (<46%), tramadol (<18%), codeína (37%), entre outros.

Henschel *et al.*, (1997) investigaram a biodegradabilidade do paracetamol, ácido salicílico e ácido clofíbrico, num sistema de lamas activadas e os seus resultados demonstraram que o ácido salicílico e o paracetamol são biodegradáveis em 94 e 57% respectivamente, enquanto o ácido clofíbrico não se mostrou biodegradável.

A biodegradação de três compostos farmacológicos (ácido clofíbrico, ibuprofeno e diclofenac) numa ETAR piloto, com reatores aeróbios e anaeróbios durante 50 horas foi estudada por Zwiener e Frimmel, (2003). De acordo com os autores, o processo anaeróbio resultou na redução da concentração das três substâncias em valores entre 60% e 80% da concentração inicial. A degradação do ibuprofeno foi observada imediatamente após o início do teste, revelando a capacidade inerente das lamas para degradar o ibuprofeno sem necessidade de adaptação dos microrganismos.

Sreekanth *et al.*, (2009) obtiveram, ao utilizar um UASR (Up-flow anaerobic stage reactor) operando em condições termofílicas (55ºC), remoções de CQO e CBO_5 da ordem 65-75% e 80-94% respectivamente, e biogás com 60-70% de metano, para efluentes, com teores até 9kg/m^3/d de CQO e contendo compostos farmacêuticos. Contudo, a carbamazepina, que também estava presente, não foi removida.

Matamoros *et al.*, (2008) avaliaram a capacidade de um leito de macrófitas de fluxo superficial, na remoção de compostos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais e pesticidas, em comparação com um sistema convencional de tratamento de águas residuais. De um modo geral, este sistema de tratamento permitiu uma remoção superior a 90% dos compostos analisados, excepto aqueles mais persistentes (como a carbamazepina e o ácido clofíbrico).

As elevadas eficiências de remoção dos poluentes testados, verificadas após o tratamento por leito de macrófitas de fluxo superficial, parecem estar relacionadas com os elevados tempos de retenção hidráulicos (TR) (*i.e.* 1 mês). Além disto, a existência de condições aeróbias e anaeróbias nos leitos de macrófitas, promove um leque de reacções bioquímicas mais alargado, o que pode facilitar a degradação dos compostos (Matamoros *et al.*, 2008).

Perante o exposto, pode-se concluir que, se bem que a eficiência de remoção dos compostos farmacêuticos/ EDCs dependa das suas propriedades físico-químicas (estrutura química, hidrofobicidade, etc.), da natureza do tratamento aplicado e condições operatórias (idade das lamas, tempos de retenção, pH do meio, etc.) (Batt *et al.*, 2006; Cirja *et al.*, 2008) as estações de tratamento de águas residuais convencionais não foram concebidas para remover, eficazmente, estes "novos" micropoluentes. Assim, é necessário investigar novos métodos e desenvolver novas tecnologias que, por um lado sejam mais "limpas" não provocando poluição e, por outro, melhorem a qualidade do tratamento das águas e dos solos contaminados (Basile *et al.*, 2011).

2.8. MÉTODOS AVANÇADOS DE ELIMINAÇÃO DE COMPOSTOS FARMACÊUTICOS/EDCs

Actualmente, quatro abordagens podem ser tidas em conta para melhorar a remoção de micropoluentes dos efluentes: optimização da tecnologia de tratamento existente, modernização de estações de tratamento existentes com tecnologia "end-of-pipe", métodos de separação na fonte e medidas de controle na fonte.

É, hoje, aceite que as vias para remoção/controle, dos micropoluentes passa por tratamentos avançados (Belgiorno *et al.*, 2007):

1) Processos físicos (Adsorção e remoção por membranas);

2) Biodegradação (Aeróbia ou anaeróbia);

3) Degradação química (Processos quimicos e Processos de Oxidação Avançados, (POAs)).

2.8.1. PROCESSOS FÍSICOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS/EDCs

2.8.1.1. ADSORÇÃO EM CARVÃO ACTIVADO

A utilização de carvão activado é uma alternativa muito interessante para a depuração de água residuais e águas destinadas a consumo humano.

O carvão activado é o nome comercial de um grupo de carvões que se caracterizam por ter uma estrutura porosa e uma área superficial elevada.

O processo de activação para o fabrico de carvão activado cria materiais altamente porosos com uma grande distribuição de tamanhos de poro e área superficial. Dependendo do processo de activação e material de base, os carvões activados, possuem, também à superfície determinados grupos funcionais que influenciam as características da adsorção. Estes grupos podem ser ácidos ou básicos. Dentro dos primeiros, os mais

importantes são os carboxílicos, fenólicos, hidróxilo, carbonilo e peróxidos. Dentro dos segundos, as estruturas tipo γ- pirona e tipo cromeno (Blanco, 2006). O desempenho do carvão activado depende das suas propriedades de adsorvente (área superficial, distribuição de tamanho do poro, carga superficial, conteúdo em oxigénio) e das propriedades físico-químicas do soluto (forma, carga eléctrica, tamanho e hidrofobicidade).

Os mecanismos que regulam a eficácia do processo de adsorção ainda não são totalmente conhecidos, sendo necessário fazer um estudo particular para cada sistema. Não obstante, pode-se concluir, de um modo geral que (Radovic *et al.*, 2001):

– O processo segue um modelo complexo de interações electrostáticas/dispersivas adsorvente- adsorvato e formação de ligações por pontes de hidrogénio;

– O rendimento do processo é determinado pela solubilidade do adsorvato, pela hidrofobicidade do adsorvato e do adsorvente e pela intensidade das ligações Π-Π que se estabelecem entre ambos.

– O pH do meio desempenha um papel importante no processo de adsorção.

Alguns autores têm demonstrado a sua eficiência, na forma granular (CAG) ou em pó (CAP) na eliminação de compostos farmacêuticos/ EDCs em sistemas aquosos (Snyder *et al.*, 2007) (Huerta-Fontela *et al.*, 2011) (Kim *et al.*, 2007). O carvão activado em pó aplica-se directamente sobre a água a tratar e o CAG utiliza-se em colunas de adsorção.

A principal vantagem do uso de carvão activado na eliminação de fármacos é a de não gerar subprodutos que podem ser tão ou mais tóxicos ou farmacologicamente activos, do que os que lhe deram origem. Choi *et al.*, (2008) obtiveram eficiências de 68-90% no estudo da remoção de sete tetraciclinas, utilizando CAG. Estes valores dependem o tipo de composto, bem como das características da água analisada. A quantidade de matéria orgânica existente pode prejudicar o processo.

Snyder *et al.*, (2007) avaliaram os mecanismos implicados na adsorção de vários compostos farmacêuticos e hormonas sobre CAG e CAP e obtiveram percentagens de eliminação em torno dos 90%. Evidenciaram, que a eficiência do CAP depende da dose utilizada, e a sua vantagem em poder ser utilizado aquando da ocorrência de "picos" de contaminação. As remoções obtidas, com os dois adsorventes, demonstraram, de um modo geral, que estão relacionadas com a hidrofobicidade dos compostos: Para

compostos com valores baixos de K_{ow}, as remoções foram mais baixas que para compostos mais hidrófobos. Estas conclusões estão de acordo com a literatura (Choi *et al.*, 2005; Vieno *et al.*, 2007; Huerta-Fontela *et al.*, 2011). Mostraram, igualmente que a eficácia da adsorção diminui significativamente com a presença de matéria orgânica. Esta compete pelos "sítios" de adsorção bloqueando os poros. Assim, em águas residuais reais, com composições complexas, a eficácia do carvão activado poderá ficar comprometida (Liu *et al.*, 2009).

2.8.1.2. REMOÇÃO POR MEMBRANAS

Para colmatar os problemas referidos atrás (teores de matéria orgânica elevada e baixa hidrofobicidade de certos compostos farmacêuticos/ EDCs) poder-se-á recorrer ao seu uso combinado com a filtração por membranas.

Membranas são barreiras físicas, permeáveis, que separam duas fases e que restringem, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies presentes naquelas. Os processos com membranas são amplamente utilizados em diversas áreas para fraccionar, purificar e concentrar soluções. Concretamente, em tratamento de águas, em processos de dessalinização e desmineralização, tratamento de águas residuais urbanas e industriais e em recuperação de produtos.

A passagem de uma fase para outra através de membranas é provocada por uma força impulsora entre os dois lados da mesma. Esta força, pode ser uma diferença de potencial químico ou uma diferença de potencial eléctrico. A variação de potencial químico pode obter-se através de diferenças de concentrações dos componentes individuais e/ou de pressões absolutas entre as duas fases (Visvanathan *et al.*, 2000).

As diferentes operações baseadas em membranas distinguem-se entre si pelo estado físico das fases, pela força impulsora de transporte de matéria, o tipo de componentes que podem atravessar as membranas e o tamanho das espécies que são retidas.

Assim, as mais usuais em tecnologias de tratamento de águas são as que utilizam como força propulsora, a diferença de pressão trans membrana: microfiltração (MF), que retem partículas com dimensões entre 10^3-10^4 nm a 3-300 nm; ultrafiltração (UF), com a faixa útil de retenção de 100-10^3 nm a 2-5 nm; nanofiltração (NF), para reter partículas entre os 2-10 nm e 0,2 -0,4 nm e a osmose inversa (OS) para reter partículas entre os 0,8-1,0 nm e 0,2-0,4 nm e a electrodálise que utiliza a diferença de potencial eléctrico como fonte propulsora (Fane, 1994).

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas. Podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas ou porosas. Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo da sua espessura.

As membranas são produzidas a partir de duas classes de materiais: os polímeros, na sua grande maioria materiais orgânicos (polietersulfona, poliacrilonitila, etc) e os inorgânicos como metais e cerâmicos. As membranas inorgânicas apresentam maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes do que as orgânicas (Habert *et al.*, 1997).

O recurso às tecnologias de membranas em tratamento de águas tem vindo a crescer nos últimos anos, pois para além de serem eficazes numa gama ampla de situações, apresentam a vantagem de poderem remover microoganismos patogénicos sem a utilização de produtos químicos (Lui *et al.*, 2009).

Se bem que a eficiência da microfiltração e ultra filtração seja baixa na remoção dos poluentes em estudo (Snyder *et al.*, 2007), a utilização da primeira foi referida por Chang *et al.*, (2003), como efectiva na remoção de estrona, hormona natural, tendo obtido remoções superiores a 90%. Os ensaios testaram intervalos de concentrações de 0.3-843 ng/L, com membranas virgens, (0,2 μm). Evidenciaram também, o papel da adsorção no processo de retenção para além das dimensões das moléculas, o efeito do tempo de filtração na diminuição da remoção e do tipo de água analisada (superficial, residual, etc).

As hormonas 17α-etinilestradiol e estradiol foram tratadas por nano e ultrafiltração, tendo-se obtido percentagens de remoção de 40-60% (Yoon *et al.*, 2006; Yoon *et al.*, 2007).

Kim *et al.*, (2007) obtiveram excelentes remoções de alguns produtos farmacêuticos e hormonas (por exemplo acetominofeno, iboprofeno, 17β-estradiol, etc.),

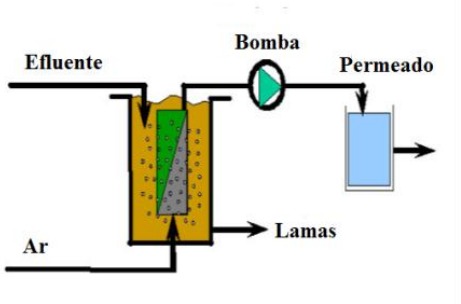
isto é, superior a 95%, em águas residuais utilizando as operações osmose inversa e nanofiltração. Estes resultados foram confirmados por Snyder *et al.*, (2007).

Demonstra-se que a osmose inversa é a operação que obtém melhores resultados, seguida da nanofiltração, ultrafiltração e, por último, a microfiltração (Lui *et al.*, 2009).

2.8.2. PROCESSOS BIOLÓGICOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS/EDCs

2.8.2.1. TECNOLOGIA DE BIOREACTORES COM MEMBRANA, (MBR)

A utilização de membranas em sequência com reactores biológicos é frequente. Este processo, designado por tecnologia de bioreactores com membranas (MBR), constitui, também, uma alternativa com interesse no tratamento de efluentes. Porém, para tratamento de efluentes domésticos, a tecnologia MBR só se torna economicamente atraente quando existe escassez de espaço, quando é necessário efluente de alta qualidade para o reuso da água ou como tratamento prévio para processos de nanofiltração ou osmose inversa. Diferentes estudos mostram as suas potencialidades, bem como as suas limitações na remoção de micropoluentes:



Em Clara *et al.*, (2005), diversos produtos farmacêuticos/EDCs foram analisados em várias estações de tratamento de água residuais que possuíam os convencionais tratamento de lamas activadas e um biorreator de membrana em escala piloto, equipado com ultrafiltração, para diferentes tempos de retenção de sólidos (idade de lamas). Os resultados globais obtidos foram equivalentes em ambos os tratamentos, não havendo diferenças significativas. Porém, diferentes comportamentos foram observados para os compostos investigados. Alguns, como o anti-epiléptico carbamazepina não foram removidos em qualquer uma das instalações de tratamento. Outros, como bisfenol A, o analgésico, ibuprofeno, ou o regulador de lípidos, bezafibrato, foram quase completamente removidos (taxas de remoção de >90%). A operação em ETARs com idades de lamas adequadas para a remoção de azoto (mais de 10 dias a 10 ºC) também aumentou o potencial de remoção para os micropoluentes

seleccionados. Tal como nas ETARs convencionais também o potencial de remoção de MBRs depende dos tempos de retenção de sólidos. No entanto, verificou-se que nonilfenolpolietoxilatos foram removidos em maior extensão num sistema de lamas activadas de baixa carga do que no MBR, apesar da idade das lamas ser elevada no reactor. Tal deveu-se, a alterações redox no sistema. Ficou, também, evidenciado que o recurso às membranas de ultrafiltração não permitiu qualquer detenção adicional das substâncias investigadas devido à exclusão por tamanho.

A degradação de compostos farmacêuticos, em águas residuais domésticas, foi reportada por Kim *et al.*, (2007), utilizando um MBR em planta piloto, tendo obtido uma eficiência de remoção de 99% para o acetominofeno e iboprofeno. Para os fármacos eritromicina, trimetoprima, naproxeno, diclofenac e carbamazepina não houve diminuição de concentração.

Kimura *et al.*, (2005), compararam a remoção de sete compostos tratando efluente doméstico por meio de MBRs em paralelo com o tratamento de lamas activadas convencional. A eficiência de remoção dos fármacos foi muito maior para o MBR em relação aos compostos cetoprofeno e naproxeno. Entretanto, não houve diferença significativa para os compostos contendo cloro na sua estrutura.

Göbel *et al.*, (2007), estudaram a remoção de antibióticos em MBRs e referiram que a remoção da roxitromicina variou de 39% para um tempo de retenção nas lamas (TRS) de 16 dias, para 60% para TRS mais elevados (33 a 60 dias). Mostraram, também, que aumentando o TRS de 16 a 33 dias para 60-80 dias a remoção de trimetoprima aumentava de 30% para 87%. A remoção de sulfametoxazol manteve-se nos 80% para qualquer tempo de retenção estudado.

Usando um sistema de MBRs, que compreendia três bioreactores e uma unidade externa de ultrafiltração seguida por adsorção em carvão activado granular, Wintgens *et al.*, (2002), obtiveram uma eliminação de 90% de nonilfenol em águas residuais.

Em bioreactores de membrana com micro ou ultrafiltração a remoção é atribuída à adsorção dos ECDs em partículas, que são totalmente retidos no sistema. Assim, os componentes mais polares podem obter menores taxas de remoção devido aos curtos tempos de retenção hidráulica, que são típicos para sistemas de bioreactores de membrana (Wintgens *et al.*, 2002).

Em Tambosi *et al.*, (2010) avalia-se o tratamento de águas residuais contendo seis compostos farmacêuticos: acetaminofeno, cetoprofeno, naproxeno e os três antibióticos, roxitromicina, sulfametoxazol e trimetoprima, em dois MBRs com tempos de retenção de lamas (TRS), de 15, (MBR-15), e 30, (MBR-30), dias. Observou-se para ambos os MBRs, que os anti-inflamatórios foram removidos com maior eficiência do que os antibióticos, e a MBR-30 apresentou maior eficiência de remoção do que o MBR-15 para todos os compostos estudados.

Os resultados aqui apresentados mostram que, de um modo geral, os processos de membrana contribuem para a remoção de ECDs presentes em águas residuais.

Como se demonstrou atrás, com os exemplos citados, parece que existem alguns factores que são determinantes para a remoção de compostos farmacêuticos das águas residuais, através de processos biológicos. Assim:

– os compostos hidrofóbicos podem ser removidos através da adsorção às lamas presentes no sistema;

– os compostos com estrutura química complexa e com grupos tóxicos (como é o caso dos halogéneos) demonstram uma maior resistência aos processos de degradação;

– com tempos de retenção de lamas superiores, a pelo menos 8 dias, a remoção destes compostos através de processos de degradação é melhorada;

– a temperatura à qual é realizado o tratamento da água residual parece desempenhar um papel importante – estações de tratamento com temperatura média entre 15-20ºC, podem eliminar mais facilmente os micropoluentes, do que em países com temperatura média abaixo de 10ºC. Mesmo as alterações sazonais de temperatura influenciam a remoção e biodegradação destes compostos.

A optimização dos processos biológicos poderá passar pelo aumento dos tempos de retenção das lamas, pelo aumento da carga hidraúlica, por adoptar um regime de baixa carga na relação F/M no tanque/reactor e por fazer alterações construtivas no local aonde decorre o processo, de modo a criar zonas com condições anaeróbias e/ou anóxicas (Basile *et al.*, 2011). A idade de lamas, tanto em sistemas de tratamento convencional, como em MBR, tem de ser ajustada de acordo com a persistência dos compostos farmacêuticos a serem eliminados. A concentração de biomassa é bastante importante, uma vez que a sorção de micropoluentes é favorecida

pelo alto teor de biomassa, que é especialmente característico dos MBR. A composição das lamas desempenha, também, um papel importante na degradação dos micropoluentes.

2.8.2.2. BIOAUMENTAÇÃO

Para optimizar a composição das lamas pode-se recorrer ao processo biotecnológico, de bioaumentação, isto é, recurso a microorganismos já seleccionados/aclimatados e/ou utilização de aditivos (por exemplo, enzimas) com a finalidade de aumentar a produtividade das transformações bioquímicas (Basile *et al.*, 2011).

Microorganismos geneticamente modificados (GEMs) têm mostrado potencial para aplicações de biorremediação em solos, águas subterrâneas e tratamento por lamas activadas, exibindo eficiências muito elevadas de degradação, abrangendo uma vasta gama de contaminantes químicos (Sayler e Ripp, 2000).

A remoção de atrazina num bioreactor de membrana recorrendo à utilização de GEMs foi reportada por Liu *et al.*, (2008) como tendo obtido eficiências de 90%. Mostraram também, que a concentração inicial de atrazina, a temperatura e a densidade inicial dos microorganismos pareceu acelerar o "arranque" do processo. Procuraram relacionar a densidade inicial de GEMs com a eficácia do processo, tendo obtido uma boa correlação.

A bioaumentação foi, também, utilizada em tratamentos anóxicos/óxicos à escala piloto, em reactor de dois estágios. O trabalho mostrou que existiam sessenta e oito compostos orgânicos persistentes à entrada do reactor e com o tratamento sofreram uma redução de, sensivelmente 50% (Guo *et al.*, 2009).

Estudos recentes, enfatizam os benefícios da bioaumentação como seja a eficácia de remoção dos poluentes alvo, o acelerar do "arranque" do processo, a melhoria da capacidade de resistência ao choque hidráulico e orgânico da carga inicial do reactor e o aumento da estabilidade da estrutura da comunidade microbiana (Li *et al.*, 2011).

2.8.3. PROCESSOS QUÍMICOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS/EDCs

O recurso a oxidantes químicos, há já muitos anos utilizados, teve como finalidade inicial promover a desinfecção de águas. Mas visto serem oxidantes fortes têm alguma capacidade de remover compostos orgânicos que são resistentes aos tratamentos biológicos. Os agentes oxidantes mais utilizados são, entre outros: o cloro, o permanganato de potássio, o dióxido de cloro, o ozono, o peróxido de hidrogénio, a radiação UV, etc.

2.8.3.1. CLORAÇÃO

O cloro/hipoclorito é o desinfectante histórico em tratamento de águas e teve um papel determinante na protecção sanitária das populações no século passado. O seu êxito deveu-se, ao facto, de ser muito eficaz nos processos de desinfecção e possuir também um poder residual considerável o que proporciona uma distribuição de água de consumo segura. O seu uso tem sido evitado nos últimos anos, visto que, em contacto com matéria orgânica origina a formação de compostos organoclorados. Estes induzem problemas graves na saúde humana sendo, portanto, a sua presença indesejável.

O cloro e o ião hipoclorito reagem com a água para formar ácido hipocloroso, (HOCl). A molécula de ácido hipocloroso tem um poder desinfectante mais elevado que o ião hipclorito. Assim sendo, a optimização de um processo de desinfecção passa pelo controle do pH (pK_a (ácido hipocloroso) -7,5; T=20ºC) (Snoeyink e Jenkins, 1980). O cloro reage por reacções de oxidação-redução com compostos inorgânicos (Mn^{2+}, Fe^{2+}, S^{2+}) e o azoto amoniacal, formando neste caso, as cloraminas (compostos que também se utilizam no processos de desinfecção mas que apresentam menor capacidade oxidante que o ácido hipocloroso, se bem que maior poder residual).

Adams *et al.*, (2002) referem a remoção/transformação de sete antibióticos contendo grupos aromáticos e amina na sua estrutura utilizando 1mg Cl_2/L, em 90%, para um tempo de contacto de 8-41 min.

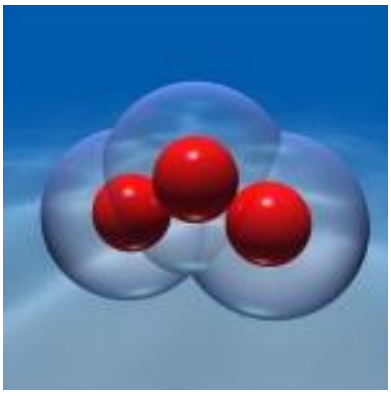
Os disruptores endócrinos, bisfenol A, 17β-estradiol e o 17β-etinil-estradiol foram removidos em 75% a 99% por cloração (0,05 mg Cl_2/L a 2,0 mg Cl_2/L de Cl_2 e

para o tempo de contacto de 4 dias) em águas para consumo humano. Porém, foi detectado no efluente tratado ainda algum teor de estrogenicidade (Alum *et al*., 2004).

O dióxido de cloro (ClO_2) também se aplica para remover hormonas. A dose de 0,1mg/L e o tempo de contacto de 5 min. foi suficiente para remover 1μg/L de estrona, estradiol e etinilestradiol (Huber *et al.*, 2005).

2.8.3.2. OZONIZAÇÃO

O recurso ao ozono, em tratamento de águas, começou como agente bactericida. Hoje em dia, devido há grande quantidade de pesquisas efectuadas, é amplamente conhecida a sua acção depuradora e as suas vantagens:



– eliminação de compostos que deterioram as propriedades organolépticas da água;

– oxidação de contaminantes inorgânicos;

– eliminação de algas, bactérias e virús;

– degradação de micropoluentes orgânicos;

– não forma compostos organoclorados e,

– promoção do aumento do rendimento dos processos de adsorção e coagulação.

A molécula de ozono é mais solúvel na água que o oxigénio, porém decompoê-se com relativa facilidade. A sua duração média, a pH=7 e T=20ºC é da ordem dos 20-30 min., logo não tem poder desinfectante residual. A decomposição do ozono em meio aquoso produz oxigénio e uma grande variedade de espécies iónicas e radicalares que, por sua vez podem oxidar os compostos químicos em solução. Um dos radicais formados é o radical hidróxilo ($HO^{\bullet}$), que possui alto poder oxidante (E^{o}=2,7V), mais elevado que o ozono.

A estabilidade do ozono depende, em grande medida, das características da água a tratar, especialmene o seu pH, o seu conteúdo em matéria orgânica natural e a sua alcalinidade (Von Günten, 2003).

A decomposição do ozono em meio aquoso decorre da seguinte forma:

$$O_3 + HO^- \rightarrow O_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \quad (2.2)$$

$$O_3 + H_2O \rightarrow 2HO_2^{\bullet} \quad (2.3)$$

$$HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2^- + H^+ \quad (2.4)$$

$$O_2^{-\bullet} + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^{-\bullet} \quad (2.5)$$

$$O_3^{-\bullet} + H^+ \rightarrow HO^{\bullet} + O_2^{\bullet} \quad (2.6)$$

$$O_3^{-\bullet} \rightarrow O^{-\bullet} + O_2^{\bullet} \quad (2.7)$$

$$HO^{\bullet} \rightarrow O^{-\bullet} + H^+ \quad (2.8)$$

$$HO^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet} \quad (2.9)$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.10)$$

$$O_3^{-\bullet} + O_2^{-\bullet} + H_2O \rightarrow 2HO^- + 2O^{\bullet} \quad (2.11)$$

De todas as espécies intermédias formadas, os radicais hidróxilo têm um papel primordial, pois, pelo seu elevado poder oxidante, têm a capacidade de oxidar quase todos os compostos orgânicos.

A oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozono molecular (reacção directa - predominante em meio ácido) ou radical hidróxilo (reacção indirecta - predominante em meio alcalino), embora na prática, haja contribuição dos dois mecanismos. A reacção directa (ataque electrofílico pelo ozono molecular) é atribuída a compostos que contêm ligações do tipo C=C, compostos aromáticos, grupos funcionais específicos (OH, CH_3, OCH_3), e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S). A reacção indirecta é não seletiva, sendo capaz de promover um ataque a compostos orgânicos com constantes de velocidade da ordem dos 10^6- 10^9 M^{-1} s^{-1} (Esplugas *et al*., 2007).

De acordo com Shane *et al*., (2006) e Esplugas *et al*., (2007), a ozonização é um dos processos mais usados para remoção de contaminantes emergentes. Os últimos, no seu trabalho de revisão, mostraram que, com doses de ozono a variarem entre 0,1-30 mg/L, remoções de 90% se conseguem obter para as famílias dos pesticidas, anti-inflamatórios, antipilécticos, antibióticos, estrogénios naturais e sintéticos. Porém, algumas substâncias parecem ser mais recalcitrantes, como o ácido

clofíbrico e os meios de constraste de raios X. No entanto, verificaram que os graus de mineralização foram consideravelmente mais baixos.

A ozonização de águas contendo matéria orgânica natural foi reportada por Chang *et al.,* (2002). A matéria orgânica natural (MON) inclui hidrocarbonetos aromáticos, grupos funcionais C-H, C=C, C-O, e O-H. Depois da ozonização, verificou-se que a estrutura de O-H e C-H estava ainda presente na água e ligações duplas aromáticas também, mas a força destas muito reduzida, devido à oxidação de compostos aromáticos. O mecanismo de remoção de matéria orgânica em águas naturais, por ozonização, parece ser a via directa. Os radicais formados na via indirecta, ficam inibidos por acção de alguma matéria orgânica e pelo teor de carbonatos/bicarbonatos existentes na água (Von Günten, 2003).

Adams *et al*., (2002) observaram uma rápida conversão de trimetoprima por ozonização numa amostra de água de rio pré-filtrada, contaminada com esse antibiótico a uma concentração de 50 µg/L. Mais de 95% do antibiótico foi convertido por ozonização em 1,5 minutos com uma dose de ozono de 0,3 mg/L com pH 7,5. Ternes *et al*., (2003) também reportaram uma similar reactividade da trimetoprima originalmente presente num efluente biologicamente tratado, por ozonização.

De acordo com Ikehata *et al*., (2006), o sulfametoxazol é facilmente degradável por ozonização, como muitos outros antibióticos da classe sulfonamida. Este resultado foi confirmado por Beltran *et al*., (2008), que para uma concentração inicial de sulfametoxazol de $1{,}0 \times 10^{-4}$ M, pH=4,1, caudal de ozono de 30L/h e concentração de ozono de 10mg/L, obtiveram a remoção completa do composto ao fim de 17-18 min.. Ternes *et al*., (2003) demonstraram que uma dosagem de 5 mg/L de ozono poderia eliminar completamente 0,62 µg/L de sulfametoxazol presente em efluente municipal tratado biologicamente. Resultados semelhantes também foram reportados por Huber *et al*., (2003).

A remoção de diveros contaminantes orgânicos em concentrações vestigiais em águas residuais por ozonização foi reportada por Snyder *et al.,* (2006). Os compostos alvo foram hormonas, pesticidas, produtos farmacêuticos e produtos químicos. A maioria dos compostos foi removida acima dos 90%, exceptuando a atrazina, a ioprimida, meprobamato e tri-cloroetilfosfato (TCEP) que apresentaram comportamento mais recalcitrante tendo remoções à volta de 50%.

A mineralização de águas residuais urbanas e domésticas sujeitas a tratamento através da ozonização foi estudada por Rosal *et al.*, (2008). Assim, utilizando ozono, em meio alcalino, pH≈8, obtiveram uma remoção de COT (carbono orgânico total) de 15%, após uma hora de tratamento (a concentração de ozono utilizada foi de 46,1g/Nm^3 e a velocidade de borbulhamento na solução foi de 0,36Nm^3/h). A concentração inicial dos produtos farmacêuticos individualizados variou de 3 a 2100 ng/L e a sua remoção foi a seguinte para alguns deles: diclofenac (concentração inicial de 216 ng/L e remoção >99%), ketorolac (concentração inicial de 42 ng/L e remoção >92%), ácido mefenâmico (concentração inicial de 71 ng/L e remoção >95%), metoprolol (concentração inicial de 16 ng/L e remoção >12%), ranitidina (concentração inicial de 224 ng/L e remoção >31%), antiprina (concentração inicial de 21 ng/L e remoção >23%), etc.

A utilização de ozono isolado parece ser eficaz para degradar muitos produtos farmacêuticos/EDCs. Porém, como não se verifica mineralização completa devem ser sempre analizados os subprodutos formados relativamente à sua toxicidade. Este problema pode ser minimizado com um tratamento adicional de filtração com areia ou carvão activado (Deegan et *al.*, 2011; Beltran *et al.*, 2009).

Porém, as doses de ozono necessárias para a remoção destes compostos, bem como os custos de energia associadas ao processo são elevadas e por isso torna-se, economicamente, pouco atraente no tratamento de águas/águas residuais (Deegan *et al.*, 2011).

2.8.4. PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POAs)

O ozono usado isoladamente ou em combinação com outros compostos/processos de tratamento integra os denominados processos avançados de oxidação (POAs). A combinação de vários oxidantes, radiação e catalisadores têm sido testados, recentemente e com êxito, para eliminar poluentes orgânicos e concretamente compostos farmacêuticos/EDCs. A base destes processos, é a geração de radicais livres ($HO^{\bullet}$, $O_2^{-\bullet}$, $HO_2^{-\bullet}$), sendo o principal responsável o radical hidróxilo, ($HO^{\bullet}$). Este é um dos mais poderosos oxidantes conhecidos (Pignatello *et al.*, 2006). Assim, os POAs definem-se como processos de oxidação que implicam a geração de radicais livres em quantidade suficiente para interagirem com os contaminantes do meio. Estes radicais livres são espécies altamente reactivas, capazes de atacar com êxito a maior parte das moléculas orgânicas, com constantes cinéticas da ordem de 10^7-10^{10} $M^{-1}.s^{-1}$ (Buxton *et al.*, 1988). Podem oxidar substâncias orgânicas por diversas vias: adição electrofílica a ligações duplas, adição a anéis aromáticos, abstracção de hidrogénio ou por transferência electrónica.

O elevado número de sistemas que podem gerar estes radicais faz com que estes processos sejam muito versáteis (Andreozzi *et al.*, 1999; Esplugas *et al.*, 2007; Baumgarten *et al.*, 2007; Brillas *et al.*, 2008).

Assim, o tratamento de águas empregando POAs é um tema estratégico de investigação já que engloba áreas tão diversas como tratamento de efluentes industriais, tratamento de efluentes perigosos provenientes de hospitais ou matadouros, eliminação de resíduos farmacêuticos persistentes ou patogénicos provenientes de estações de tratamento de águas residuais (à saída do tratamento secundário), eliminação de micro contaminantes como plaguicidas ou metais pesados e acondicionamento de lamas.

Os mais habituais, em tratamento de águas e águas residuais são apresentados na tabela abaixo. Alguns destes processos, usados isoladamente ou em combinações entre si têm sido amplamente utilizados (H_2O_2, O_3, reagente Fenton, oxidação super crítica da água) constatando-se que as combinações são muito vantajosas em termos cinéticos e de desempenho. A fotocatálise e os ultrasons foram somente testados à escala laboratorial e piloto (Gültekin *et al.*, 2007).

Tabela 2.9. Tecnologias baseadas em processos avançados de oxidação mais usadas em tratamento de águas.

Processos não fotoquímicos	**Processos fotoquímicos**
– O_3/OH^-	– UV
– O_3/Catalizador	– UV/H_2O_2
– Reagente Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	– Foto-Fenton (UV/Fe^{2+}/H_2O_2)
– Oxidação electroquímica	– UV/O_3
– Ultrasons	– UV/H_2O_2/O_3
– Oxidação húmida supercrítica	– UV/Ultrasons
– Oxidação húmida e oxidação húmida catalítica	– Fotocatálise
– Oxidação húmida em presença de H_2O_2	– Sonofotocatálise
– Plasma pulsado	– UV/Vácuo
– Radiações Ionizantes	– Microondas

Os POAs apresentam uma série de vantagens, relativamente a outros processos de tratamento, podendo-se citar:

– Mineralizam o poluente e não somente o transferem de fase;

– São muito usados para a degradação de compostos refractários transformando-os em compostos biodegradáveis;

– Podem ser usados combinados com outros processos (pré e pós tratamento);

– Têm forte poder oxidante, com rápida cinética de reacção;

– São capazes de mineralizar os contaminantes e não formar sub-produtos, se quantidades adequadas de oxidante forem utilizadas;

– Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;

– Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;

– Possibilitam tratamento *in situ*.

Os POAs mais utilizados para degradar EDCs na água são: radiação UV (fotólise directa), fotólise indirecta (com UV/O_3, UV/H_2O_2, UV/Fenton), fotocatálise (com TiO_2 ou outros semicondutores), reacções de oxidação avançadas com O_3, processos electroquímicos e cavitação ultrasónica (Gültekin *et al*., 2007).

Ir-se-ão de seguida, descrever os POAs utilizados neste trabalho.

2.8.4.1. RADIAÇÃO UV

Na natureza, é comum encontrar compostos que se decompõem através de reacções fotoquímicas por exposição solar. Perante este facto, foi feito um grande esforço, a nível de investigação, para explorar as potencialidades das reacções fotoquímicas, tendo em conta que é uma via de gerar radicais hidróxilo *in situ*, evitando os problemas de transferência de massa gás-líquido ou sólido-líquido que ocorrem, e por vezes são controlantes dos processos em que é necessário adicionar um agente externo à reacção.

A degradação fotoquímica depende do comprimento de onda da radiação incidente (λ), da capacidade de absorção molar dos compostos (ε) e do seu rendimento quântico (Φ):

$$\Phi_{\lambda} = \frac{K_{\lambda}}{2{,}303.E_{\lambda}.\varepsilon_{\lambda}} \qquad (2.12)$$

K_{λ} – Constante cinética de degradação a um determinado λ (s^{-1})

E_{λ} – Energia emitida pela fonte (Einstein $s^{-1}m^{-2}$)

ε_{λ} – Coeficiente de absorção do composto ao comprimento de onda λ (m^2mol^{-1})

O rendimento quântico, define-se como sendo a relação entre o número de moléculas que reagem e o número de fotões absorvidos (Zepp,1978; Klavarioti *et al*., 2009).

Este pode ser calculado utilizando diversos modelos de degradação fotoquímica que se aplicam aos diferentes modelos de reactores fotoquímicos (Beltrán *et al.*, 1995).

A radiação mais usada em fotólise é a correspondente ao ultra violeta: UV C-200-280 nm, UV B-280-315 nm e UV A-315-400 nm. A estes comprimentos de ondas estão

associadas energias que variam entre 30 a 140 kcal/mol, valores de muitas energias de activação de numerosas reacções químicas.

Se a energia emitida for suficiente e as moléculas tiverem capacidade para a absorver passarão do estado electrónico fundamental para um estado excitado. Neste estado podem sofrer, entre outros processos, homólise, heterólise ou fotoionização, (Rosenfeldt e Linden, 2004). Na maioria dos casos, a ruptura homolítica produz radicais:

$$\mathrm{R-R+h\lambda \rightarrow\ R-R^{\bullet} \rightarrow 2R^{\bullet}} \qquad (2.13)$$

Estes radicais iniciam reacções em cadeia e produzem produtos finais de mais baixo peso molecular. Em presença de oxigénio, são possíveis reacções adicionais de geração do radical superóxido:

$$\mathrm{R-R^{\bullet} + O_2 \rightarrow\ R-R^{\bullet +} + O_2^{\bullet -}} \qquad (2.14)$$

Este radical não tem um poder oxidante muito elevado, porém, para elevadas absorções de energia pode degradar compostos aromáticos substituídos.

Fasnacht e Blough, (2003), mostraram que, na presença de oxigénio, os compostos aromáticos policíclicos, podem sofrer fotólise de acordo com as reacções representadas na figura 2.9. Assim, o processo pode ser iniciado por três vias: fotoionização do composto (figura 2.9. – passo reaccional 1) com absorção do fotão e libertação de um electrão. Em soluções arejadas, este electrão reage com o O_2 para formar O_2^- (figura 2.9. – passo reaccional 6). O catião do composto pode reagir com a água ou iões hidróxido para formar radicais, que podem reagir mais adiante para originar produtos estáveis (figura 2.9. – passo reaccional 4).

A segunda via, passa pela transferência do electrão do composto para o oxigénio aquando da absorção do fotão originando a formação de um complexo (figura 2.9. – passos reaccionais 5 e 10). Este complexo pode destruir-se e originar novamente o composto e a molécula de oxigénio (figura 2.9. – passo reaccional 8), pode formar as espécies ionizadas como no processo por fotoionização (figura 2.9. – passo reaccional 7)

ou pode reagir para formar produtos (figura 2.9. – passo reaccional 11). Alternativamente, ao absorver o fotão, o composto no estado excitado singleto ou tripleto (figura 2.9. – passo reaccional 9) pode ligar-se ao oxigénio e originar o complexo idêntico ao formado na equação 5 da figura 2.9. (figura 2.9. – passos reaccionais 12 e 13).

Finalmente, a fotodegradação pode ser iniciada pela reacção directa do oxigénio com o composto no estado excitado tripleto com formação do respectivo complexo (figura 2.9. – passo reaccional 20) que pode originar produtos.

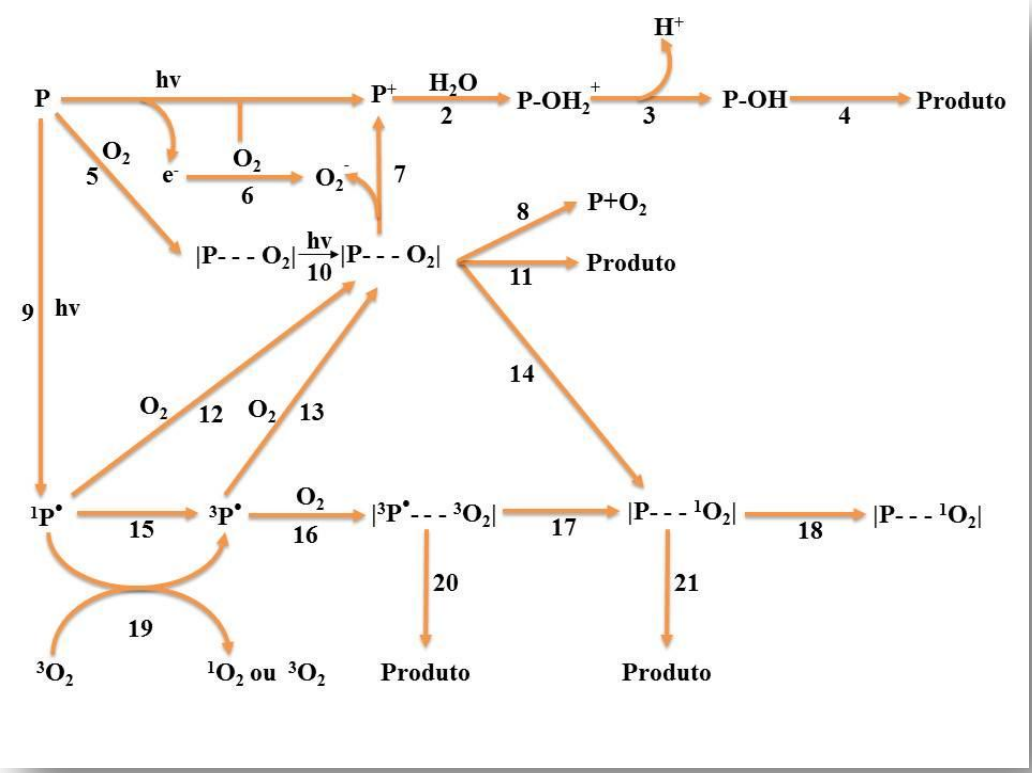


Figura 2.9. Mecanismos propostos para a fotólise, em presença de oxigénio, de compostos aromáticos policíclicos (Fasnacht e Blough, 2003).

Fasnacht e Blough, (2003), mostraram que o rendimento quântico destes compostos aumenta com a concentração de oxigénio e que a contribuição da via fotoionização para o processo de fotodegradação não é muito importante para as concentrações de oxigénio existentes no equilíbrio ar/água.

Lin *et al*., (2005) mostraram o efeito benéfico da presença de oxigénio na velocidade da fotólise directa do anti-inflamatório naproxeno e do propranolol, bem como Lee *et al.*, 2005 na degadação da N-nitrosodimetilamina.

Uma fonte de radiação para ser utilizada em reacções fotoquímicas deve ter as seguintes características: alta intensidade nos comprimentos de onda desejados, tempo de vida útil elevado, dimensões e geometria adequada para os processos, mínimo custo para o equipamento auxiliar necessário e facilidade de operação. Actualmente, as fontes de radiação que cumprem estes requisitos são, para além da luz solar, as lâmpadas de vapor de mercúrio.

De um modo geral, a geração da radiação UV ocorre por passagem de corrente eléctrica entre dois eléctrodos separados por um gás ou vapor. A intensidade e distribuição dos comprimentos de onda dependerá da natureza e pressão do gás ou vapor. As lâmpadas de vapor de mercúrio são muito utilizadas porque podem ter pressões de vapor diferentes, visto o vapor de mercúrio possuir um amplo espectro na zona dos UV, têm relativa inércia, não reagem com os eléctrodos e não atacam o vidro.

Assim, as lâmpadas de vapor de mercúrio dividem-se em arcos de baixa, média e alta pressão.

As lâmpadas de mercúrio de baixa pressão operam à temperatura ambiente com uma pressão de vapor de 10^{-3} mmHg, emitindo radiação a 253,6 e 184,9 nm. Estes comprimentos de onda são interessantes para promover reacções fotosensibilizadas. Podem ser refrigeradas com ar e o seu tempo de vida útil é relativamente grande, de 9.500 a 12.000 horas. As lâmpadas de média pressão operam com pressões à volta de uma atmosfera, emitem em diversos comprimentos de onda (253,7; 313; 365; 404,7; 435,8; 546,1; 570,8 nm) e o seu tempo de vida útil é em média de 1000 horas. Finalmente, as lâmpadas de alta pressão operam a pressões de 2 a 110 atmosferas. O seu espectro de emissão ocupa uma larga região do UV. De acordo com a pressão de funcionamento assim serão refrigeradas com ar ou água. O seu tempo de vida útil ronda as 100-200 h.

A radiação UV é um processo que tem sido utilizado para desinfecção de águas e é uma tecnologia em crescimento na purificação de águas residuais contaminadas com produtos farmacêuticos, (Canonica *et al*., 2008) e substâncias prioritárias constantes no anexo II, da Directiva *2008/105/CE* (Sanches *et al*., 2010).

Nakajima *et al*., (2005) estudaram a acção fotodinâmica do cetoprofeno, determinando a geração de radicais livres e espécies activas de oxigénio por fotoradiação, identificando três produtos diferentes de degradação e propondo os mecanismos para a sua fotodecomposição.

O diclofenac reage rapidamente por fotoradiação solar (Packer *et al*., (2003; Andreozzi *et al*., 2003; Bartels et al., 2007; Vogna *et al*., 2004). Apresenta uma semi-vida de 39 min. tanto em água natural como em água desionizada para as condições estudadas em Packer *et al*., (2003). O diclofenac tem uma absorvância máxima a 273 nm, o que explica a sua rápida degradação por exposição à radiação solar (Packer *et al*., 2003; Vogna *et al*., 2004).

A fotólise, por radiações UV, é um dos métodos mais investigados para a remoção do disruptor endócrino, bisfenol A (Gültekin, 2007; Rosenfeldt e Linden, 2004). Estes autores estudaram a degradabilidade do referido composto e das hormonas etinilestradiol e estradiol em águas naturais simuladas utilizando lâmpadas de baixa e média pressão e obtiveram remoções, para doses de radiação de 1000 mJ/cm^2 de 5% e 14-22%, respectivamente. A diferença encontrada foi explicada como consequência da emissão adicional de diferentes comprimentos de onda que as lâmpadas de média pressão proporcionam e consequente absorção.

Um estudo dedicado à degradabilidade do di-n-propil-ftalato por fotólise natural e artificial (lâmpadas de Hg) foi conduzido por Okamoto *et al.*, (2006) e conclui-se que em ambas as situações se formou o mesmo subproduto que possuía características estrogénicas.

Lau *et al*., 2005 investigaram a fotólise directa do di-butil- ftalato, sob irradiação UV a 254 nm para diferentes pHs (intervalo de 3-11). Observaram que a taxa de fotólise abrandou após 20-30 min. de irradiação. Tal foi relacionado com os pHs das soluções e os subprodutos formados, que competiam com o composto alvo na absorção dos fotões. Concluíram também, que os subprodutos formados eram menos tóxicos e com menos poder de disrupção endócrina do que os originais.

O estudo desenvolvido por Canonica *et al*., (2008) mostrou que, em doses de radiação UV (254 nm), habituais em desinfecção de águas para consumo (400 J/m^2) se obtinham remoções da ordem dos 0,4% para a hormona etinilestradiol, 27% para o analgésico/anti-inflamatório, diclofenac, 15% para o antibiótico, sulfametoxazol e 15% para o meio de contraste de raios X, ioprimida. Evidenciaram também, a influência do pH

no coeficiente de absorção molar (absortividade) dos compostos e na constante cinética de degradação no comprimento de onda utilizado (K_λ).

A degradação de 30 contaminantes emergentes por tratamentos com radiação UV, estão descritas em Kim *et al.*, (2009). Foram utilizadas duas lâmpadas com diferentes comprimentos de onda de radiação UV: lâmpada 1- 254 nm (é o comprimento de onda habitual para promover a desinfecção das águas) e a lâmpada 2- 185 nm (abaixo dos 200 nm ocorre fotólise da água com formação de radicais $HO^\bullet$ e iões H^+). Para um tratamento de 10 min. as energias emitidas foram de 230 mJ/cm^2 e 232,8 mJ/cm^2 respectivamente e verificou-se, que apenas 5 compostos (cetoprofeno, diclofenac, sulfametoxazol e sulfamonometoxina) foram degradados em mais de 90% em ambas as lâmpadas. Uma dose bastante mais elevada de radiação será necessária para degradar todos os compostos. Isto sugere que o processo UV como único tratamento para a eliminação de micropoluentes não é suficiente.

2.8.4.1.1. RADIAÇÃO UV/PROMOTORES

Como ficou demonstrado a utilização de radiação UV nas doses e comprimentos de onda utilizados nos processos de desinfecção é insuficiente para remover satisfatoriamente os EDCs das águas. Serão necessárias doses mais elevadas, o que economicamente pode ser desvantajoso (Basile *et al.*, 2011). Assim, tem-se procurado encontrar meios para aumentar a eficácia deste tipo de tratamento, recorrendo à sua combinação com promotores de radicais oxidantes.

2.8.4.1.1.1. RADIAÇÃO UV/H_2O_2

Se bem que o peróxido de hidrogénio tenha uma capacidade limitada para absorver energia proveniente de radiações UV (Stasinakis, 2008), a ruptura da molécula de H_2O_2, no sistema UV/H_2O_2, mediante a energia fornecida pelos fotões tem um elevado rendimento quântico (Φ=0,98 molE^{-1}), pelo que produz, praticamente, dois radicais hidróxilo por cada molécula de H_2O_2 (Baxendale e Wilson, 1957):

$$H_2O_2 + h\lambda \rightarrow 2HO^\bullet \qquad (2.15)$$

A fotólise de um composto orgânico em solução catalizada pela presença de peróxido de hidrogénio é um processo complexo que, de forma resumida, se esquematiza na figura 2.10.

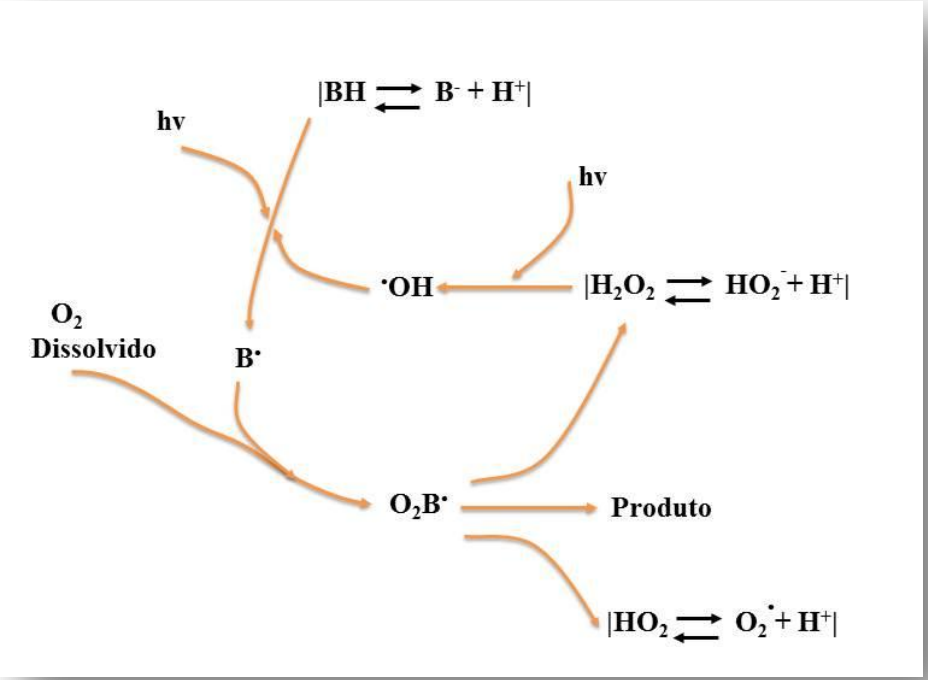


Figura 2.10. Mecanismo de reacção da matéria orgânica na presença de radiação UV e H_2O_2, (Adaptado de Legrini *et al.*, 1993).

Este mecanismo considera que, na primeira etapa, ocorre a degradação fotolítica do peróxido de hidrogénio de acordo com a equação *(2.15).*

Uma vez formados, estes radicais altamente reactivos, vão reagir com o composto orgânico mediante abstracção de um átomo de hidrogénio, adição a ligações duplas de átomos de carbono ou transferência de electrões dependendo da natureza e dos grupos funcionais do composto orgânico. A via mais geral é a abstracção do átomo de hidrogénio e produção do correspondente radical orgânico $B^{\bullet}$, que por sua vez reage com o O_2 dissolvido para formar o radical orgânico $O_2B^{\bullet}$ (Legrini *et al.*, 1993). Estes radicais orgânicos decompõem-se dando lugar a diferentes produtos de degradação do composto inicial e outros, como seja peróxido de hidrogénio, radicais hidroperóxido, formaldeído, etc.

Finalmente, as reacções de dimerização dos próprios radicais hidróxilo e hidroperóxido, conduzem à regeneração do peróxido de hidrogénio:

$$2OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \qquad (2.16)$$

$$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (2.17)$$

o qual, por sua vez, pode sequestrar radicais hidróxilo e voltar a formar radicais hidroperóxido:

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad (2.18)$$

Ao mesmo tempo, há que considerar os equilíbrios de dissociação do próprio composto orgânico e das diferentes espécies intermédias envolvidas:

$$BH \rightleftharpoons B^- + H^{\bullet} \qquad (2.19)$$

$$H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+ \qquad (2.20)$$

$$HO_2^{\bullet} \rightleftharpoons HO_2^{\bullet -} + H^+ \qquad (2.21)$$

Resumindo, existe um ciclo de decomposição e formação simultânea de peróxido de hidrogénio cujo resultado global dependerá de muitas variáveis, como a intensidade da radiação violeta, a temperatura, o pH (condições ácidas são mais vantajosas, se bem que haja dependência do pK_a do composto a remover), a natureza dos compostos orgânicos e sua concentração, tipo de água a tratar (capacidade de absorção mais elevada que o H_2O_2) e a quantidade de peróxido utilizada (existe uma dose óptima em que o seu efeito está maximizado, tendo em conta, como se viu em (*2.18*), que doses excessivas sequestram os radicais hidroxilo já formados e diminuem a eficácia do processo) (Stasinakis, 2008).

Existem diversos estudos que mostram o aumento da eficácia da fotólise em presença de peróxido de hidrogénio. O trabalho de Rosenfeldt e Linden, (2004) evidenciou o seu efeito benéfico na remoção dos EDCs estudados, com a adição de 15 mg/L de peróxido de hidrogénio, comparativamente à utilização das radiações UV isoladas, tendo-se obtido remoções de ≥ 95%. Foi proposto um modelo matemático que, tendo em conta as duas contribuições para a degradação dos compostos: fotólise directa e

acção dos radicais hidróxilo, pudesse prever qualquer situação (teor de matéria orgânica na amostra, teor de agentes inibidores dos radicais hidróxilo, etc).

Em Vogna *et al*., (2004) demonstrou-se que o diclofenac, numa solução de concentração de $1{,}0X10^{-3}$ M, a pH=7, sujeita à radiação de 254 nm, proveniente duma lâmpada de mercúrio baixa pressão e na ausência/presença de H_2O_2 ($5{,}0x10^{-3}$ M) foi removido em 60%/100% fim de 90 min. O abaixamento de COT foi inexistente para o ensaio só com UV e de 40% para o sistema UV/H_2O_2.

O efeito negativo, na velocidade de reacção, provocado por excesso de peróxido, foi demonstrado em Kowaska *et al*., 2004; Nienow *et al*., 2008).

O uso combinado do sistema UV/H_2O_2 com ultrasons (US), para depuração de águas residuais industriais de tinturarias foi reportado em Behnajady *et al*., (2008). De acordo com os resultados, o sistema US/UV/H_2O_2 foi altamente eficiente, mostrando o contributo de US para a escisão do peróxido de hidrogénio.

2.8.4.1.1.2. UV/ PERCARBONATO DE SÓDIO

Um outro possível recurso ao peróxido de hidrogénio é a utilização de percarbonato de sódio, $2Na_2CO_3.3H_2O_2$. Este, é um carbonato perhidratado e é uma fonte de peróxido de hidrogénio altamente concentrada. Em meio aquoso, o percarbonato de sódio decompõe-se de acordo com a seguinte sequência de reacções, em que a espécie predominante é o peróxido de hidrogénio:

$$2Na_2CO_3.3H_2O_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + 3H_2O_2 \qquad (2.22)$$

O seu pH natural é alcalino, pK_a=11,6 o que dá lugar à formação do ião perhidróxilo, mediante a seguinte reacção (McKillop *et al*., 1995):

$$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HOO^- \qquad (2.23)$$

Em soluções aquosas é de esperar que a combinação UV/percarbonato exiba um comportamento semelhante à de UV/ H_2O_2, com algumas diferenças. Por exemplo, o seu

uso implica a presença de carbonatos no meio aquoso e a sua reacção com os radicais hidróxilo formados (Buxton *et al*., 1988):

$$HCO_3^- + HO^\bullet \rightarrow CO_3^{-\bullet} + H_2O \qquad k = 8{,}5x10^6 M^{-1}s^{-1} \qquad (2.24)$$

$$CO_3^{2-} + HO^\bullet \rightarrow CO_3^{-\bullet} + HO^- \qquad k = 4{,}2x10^8 M^{-1}s^{-1} \qquad (2.25)$$

Os radicais carbonato podem atacar o peróxido de hidrogénio e formar radicais hidroperóxido que, como se sabe têm reactividade inferior à do radical hidróxilo:

$$CO_3^{-\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HCO_3^- + HO_2^\bullet \qquad k = 4{,}3x10^5 M^{-1}s^{-1} \qquad (2.26)$$

$$CO_3^{-\bullet} + HO_2^- \rightarrow CO_3^{2-} + HO_2^\bullet \qquad k = 5{,}6x10^7 M^{-1}s^{-1} \qquad (2.27)$$

Trabalhar com pHs baixos (águas residuais ácidas) poderia ser uma solução para este problema, formando-se e libertando-se dióxido de carbono (Mazellier *et al*., 2007).

Porém, os radicais carbonato, têm poder oxidante considerável (E^o=1,78 V) e podem, assim, reagir com os compostos orgânicos contribuindo, também, para a eficiência do tratamento (Busset *et al*., 2007).

Para além disto, também se verifica, em pequena quantidade, a formação de iões percarbonato (McKillop *et al*., 1995):

$$HCO_3^- + H_2O_2 \rightarrow HCO_4^- + H_2O \qquad (2.28)$$

O ião percarbonato comporta-se como agente electrófilico, podendo provocar um aumento de reactividade dos processo de oxidação (McKillop *et al*., 1995). Porém, em presença de radiação UV, decompõe-se facilmente para dar os radicais correspondentes:

$$HCO_4^- + HO^\bullet + h\lambda \rightarrow CO_3^{-\bullet} + H_2O \qquad (2{,}29)$$

Apesar destas desvantagens, a utilização de percarbonato de sódio poderá ser explorada, em tratamento de águas residuais, visto ser muito estável, barato e facilmente transportável, comparativamente às soluções de H_2O_2.

Porém, até há data, não existem muitos registos de aplicação deste oxidante no tratamento de águas residuais.

2.8.4.1.1.3. UV/ SISTEMAS BASEADOS EM IÕES PERSULFATO

A utilização de iões persulfato é uma tecnologia emergente de oxidação química *in situ* de compostos orgânicos A activação do persulfato para formar radicais sulfato é uma potente ferramenta de remediação de uma ampla variedade de contaminantes. Nos últimos anos tem aumentado o interesse no persulfato de sódio como oxidante para a destruição de uma ampla gama de contaminantes do solo e da água (Sun *et al.*, 2009). Persulfatos são habitualmente sintetizados como sais de sódio, potássio e amónia.

A cinética da sua decomposição está descrita em House, (1962).

O anião persulfato é um oxidante poderoso:

$$S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HSO_4^- \qquad E^\circ = 2{,}1V \qquad (2.30)$$

Além da oxidação directa, o persulfato pode ser induzido a formar radicais sulfato, fornecendo assim, mecanismos de reacção com radicais livres similares aos radicais hidroxilo. A geração de radicais sulfato (Fernandez *et al*., 2004):

$$S_2O_8^{2-} + \text{iniciador} \rightarrow SO_4^{-\bullet} + SO_4^{-\bullet} \qquad (2.31)$$

O radical sulfato é uma potente espécie oxidante, E^o=2,6 V, comparável ao radical hidróxilo. Porém, aquele é mais propenso a reacções de transferências electrónicas, enquanto este reage preferencialmente por abstracção ou adição de hidrogénio (Liang e Su, 2009).

A iniciação do processo de geração do radical sulfato pode ser conseguida por aplicação de calor, meio alcalino, catálise homogénea com metais de transição, catálise heterogénea com óxidos ou radiação UV (Anipsitakis *et al.*, 2005; Lau *et al.*, 2007; Furman *et al.*, 2010; Guan *et al*., 2011).

Criquet *et al.*, (2009), mostraram que radicais sulfato obtidos a partir da fotólise do ião $S_2O_8^{2-}$ produziram maior mineralização do ácido acético comparativamente a um sistema UV/H_2O_2.

A degradação de ácidos perfluorocarboxílicos em presença de radiação UV e iões persulfato, a completa conversão do enxofre orgânico a sulfato, a evolução dos iões fluoreto e do dióxido de carbono foi referida por Hori *et al*., (2005).

O monopersulfato de potássio, ($2KHSO_5.KHSO_4.K_2SO_4$), comercialmente designado por Oxone®, cuja espécie activa é o peroximonosulfato, ($HOOSO_3^-$), é, actualmente, muito utilizado como fonte de radicais oxidantes, visto ter um potencial de oxidação, (E^o=1,82 V), superior ao do peróxido de hidrogénio, (E^o=1,76 V) e possibilitar a formação de radicais sulfato e hidróxilo (Fernandez *et al.*, 2004).

Se bem que tenha capacidade de oxidar numerosas substâncias orgânicas sem necessitar de agente activadores, (Yan *et al.*, 2004; Priewisch *et al*., 2005; Desai *et al*., 2006; Yu *et al*. 2010), a sua activação por radiação UV está reportada na literatura, e poderá decorrer do seguinte modo (Fernandez *et al*., 2004):

$$HSO_5^- + h\lambda \rightarrow HO^\bullet + SO_4^{-\bullet} \qquad (2.32)$$

O Oxone®, possui coeficiente de absorção molar a 254 nm, para diferentes pHs (6-12) que variam de 13,8 a 149,5 $M^{-1}cm^{-1}$, (Guam *et al*., 2011) e rendimento quântico (1,4±0,2 $molE^{-1}$) (Jimenez, 2005), valor superior ao do peróxido de hidrogénio, logo poderá ser um gerador de radicais oxidantes eficaz.

Rivas *et al.*, (2005) propuseram o seguinte mecanismo de propagação e terminação do processo reaccional:

Propagação:

$HSO_5^- + SO_4^{-\bullet} \rightarrow HSO_4^- + SO_5^{-\bullet}$ $k < 1{,}0x10^5\ M^{-1}s^{-1}$ *(2.33)*

$SO_4^{-\bullet} + H_2O \rightleftharpoons HO^\bullet + HSO_4^-$ $k = 360 \pm 90\ s^{-1}$, $k^{-1} = 3{,}5x10^5\ M^{-1}s^{-1}$ *(2.34)*

$2SO_5^{-\bullet} \rightarrow 2SO_4^{-\bullet} + O_2$ $k = 2{,}15x10^9\ M^{-1}s^{-1}$ *(2.35)*

$HO^\bullet + HSO_5^- \rightarrow SO_5^{-\bullet} + H_2O$ $k = 1{,}0x10^7\ M^{-1}s^{-1}$ *(2.36)*

Terminação:

$2SO_5^{-\bullet} \rightarrow S_2O_8^{2-}$ $k = 7{,}5x10^8 - 3{,}6x10^9\ M^{-1}s^{-1}$ *(2.37)*

$2SO_5^{-\bullet} \rightarrow S_2O_8^{2-} + O_2$ $k = 3{,}5x10^8\ M^{-1}s^{-1}$ *(2.38)*

$2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$ *(2.39)*

Reacção adicional:

$S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow HSO_5^- + HSO_4^-$ $k = 7{,}5x10^{-5}\ M^{-1}s^{-1}$ *(2.40)*

Pode-se então afirmar, que a degradação dos contaminantes por este sistema passa pela combinação do efeito dos radicais sulfato, dos radicais hidróxilo, e/ ou também, pelo ataque directo do monopersulfato mediante adição a ligações duplas como demonstrou Rivas *et al*., (2005). A sua eficiência depende de diversas variáveis como sejam: pH, concentração de oxidante, concentração de contaminante, etc.

Guan *et al*., (2011), estudaram o efeito do pH na formação dos radicais sulfato e hidróxilo e consequente efeito na velocidade do processo reaccional de degradação de dois compostos orgânicos, num sistema UV/ Oxone®. Concluíram que nas condições testadas (radiação UV - λ= 254 nm e pH 6-12), não se detectaram variações significativas para o intervalo de pH de 6-8; porém, acima de 9 houve um acréscimo substancial no seu valor. Relacionou-se o verificado, com o pK_a do Oxone® (pK_a = 9,4), mostrando que a espécie dissociada incrementava a reacção de fotólise. Mostrou-se, também, que a formação de radicais sulfato e hidróxilo, a pHs elevados aumentava, ao invés do ião $S_2O_8^{2-}$, em que, para pHs elevados os radicais $HO^\bullet$ são dominantes (Liang e Su, 2009).

O recurso ao oxidante, Oxone®, pode ser, deste modo, uma via a explorar para aumentar os processos de degradação/eliminação de produtos orgânicos recalcitrantes e concretamente ptrodutos farmacêuticos (Nfodzo e Choi, 2011). Comparando-se com o peróxido de hidrogénio é mais facilmente transportável e pode-se dizer que é em alguns casos é mais efectivo, se bem que menos "amigo do ambiente" (Hori *et al*., 2005).

2.8.4.2. FOTOCATÁLISE

2.8.4.2.1. FOTOCATÁLISE HOMOGÉNEA

2.8.4.2.1.1. PROCESSO FENTON

A adição de sais de ferro, como catalisador na presença de peróxido de hidrogénio, conhecido como reagente de Fenton, é um dos métodos clássicos de produção de radicais hidroxilo, resultado de ser um dos oxidantes mais potentes a pH ácido (pH 3-5). O reagente Fenton possui uma grande capacidade oxidante numa grande gama de substâncias orgânicas. A espécie oxidante principal é, novamente o radical hidróxilo que é gerado na reacção inicial entre o peróxido e os sais de ferro (II) (Walling, 1975).

Ainda que o mecanismo exacto da oxidação dos compostos orgânicos seja complexo e não totalmente conhecido, pode-se dizer que ocorrem os seguintes passos:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO^- + HO^\bullet + Fe^{3+} \qquad (2.41)$$

$$B + HO^\bullet \rightarrow P_1 \qquad (2.42)$$

$$B + H_2O_2 \rightarrow P_2 \qquad (2.43)$$

aonde B representa o composto orgânico e P_1 e P_2 são produtos intermédios e produtos finais, respectivamente. Neste mecanismo, a reacção (*2.41*) mostra como se formam os radicais que atacam o composto orgânico (*2.42*) e a equação (*2.43*) mostra o processo global.

Por seu lado, as equações (*2.44*) e (*2.45*) representam o efeito sequestrador que o ião ferro (II) e o próprio peróxido exercem sobre os radicais formados (Buxton *et al*., 1988):

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad (2.44)$$

$$HO^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow HO^{-} + Fe^{3+} \qquad (2.45)$$

Finalmente, as equações (*2.46*), (*2.47*) e (*2.48*) indicam as possíveis vias de reacção do Fe^{3+} formado com o H_2O_2 e com os radicais hidroperóxido, $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet}$ nas quais se regenera o ferro (II), razão pela qual se pode considerar o processo Fenton como catalítico em relação ao ferro.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + HO_2^{\bullet} \qquad (2.46)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H^{+} + O_2 \qquad (2.47)$$

$$Fe^{3+} + O_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 \qquad (2.48)$$

Os parâmetros que afectam o processo Fenton são o pH, a concentração de ião ferroso, a concentração inicial de H_2O_2 e a presença de agentes interferentes. O pH óptimo situa-se entre os 2-4. A pH superior a 4, o ião Fe^{2+} é instável e facilmente se transforma em Fe^{3+}, que forma complexos com o ião hidróxido, e que precipitam (Pignatello *et al*., 2006). A pH alcalino, o peróxido de hidrogénio perde o seu poder oxidante. Aumentando a concentração de ião ferroso e de H_2O_2 aumenta a eficiência do processo (Stasinakis, 2008).

A oxidação de compostos orgânicos pelo método Fenton pode ser inibida pela presença em solução de algumas substâncias, como sejam iões fosfato, brometo, cloreto, etc. Estes aniões podem estar presentes inicialmente na solução a tratar ou podem ser produtos obtidos pela degradação dos compostos orgânicos. Aqueles, podem induzir a inibição do processo devido à precipitação do ferro, à sequestração dos radicais $HO^{\bullet}$ e à formação de complexos de Fe^{3} menos reactivos (Pignatello *et al.*, 2006).

Adicionalmente, constatou-se que a radiação UV acelera o processo Fenton, aumentando a sua eficácia relativamente à degradação dos compostos orgânicos e sua mineralização e é menos sensível ao pH do meio. Esta combinação designa-se de sistema Foto-Fenton e é, actualmente, um meio prometedor de depurar águas residuais muito poluídas, estando já a ser utilizado em tratamento de águas à escala piloto (Pignatello *et al*., 2006).

As principais vantagens que este sistema possui relativamente ao processo Fenton são as seguintes:

– fotólise do peróxido de hidrogénio, representada na equação (*2.15*) e

– redução do Fe^{3+} a Fe^{2+}, mediante a radiação UV, equação (*2.49*), produzindo-se ao mesmo tempo radicais hidróxilo. Esta reacção facilita a formação de Fe^{2+}que reage rapidamente com o peróxido de hidrogénio, de acordo com a reacção (*2.41*). Assim, a radiação UV facilita a produção de radicais hidróxilo em ambas as reacções *(2.41)* e *(2.49)*.

$$Fe(OH)^{2+} + h\lambda \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet} \qquad (2.49)$$

Para além deste mecanismo, diferentes autores propuseram que o Fe^{3+} que se encontra na forma de complexo hidratado, na presença de radiação UV se encontra no estado excitado $Fe^{3+\bullet}$ e que reage com maior velocidade com o peróxido de hidrogénio, equação (*2.46*), ou inclusivamente com os compostos orgânicos, que no estado fundamental (Bosmann *et al.*, 1998; Lei *et al*., 1998).

Costuma-se designar o processo de formação do ião ferroso e radicais hidróxilo através da redução do ião férrico na presença de peróxido de hidrogénio por Fenton-Like. Este processo costuma ser estudado de forma independente do processo Fenton, mas, neste, coexistem ambas as espécies iónicas independentemente de qual é utilizada para iniciar a reacção.

Apesar de tudo considera-se, que em presença de um excesso de peróxido de hidrogénio a reacção Fenton tem lugar no início da reacção. Após este período curto de tempo, a velocidade da reacção estará controlada pelo Fenton-Like.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftharpoons FeOOH^{2+} + H^{+} \qquad (2.50)$$

$$FeOOH^{2+} \rightarrow HO_2^{\bullet} + Fe^{2+} \qquad (2.51)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^{+} \qquad (2.52)$$

Este processo é mais sensível às variações de pH que o Fenton (Pignatello *et al*., 2006), visto que o ião férrico está muito dependente deste parâmetro. A pH inferior a 2 verifica-se a inibição entre o Fe^{3+} e o H_2O_2, (reacção *2.50*), e quando o pH aumenta acima de 3 pode ocorrer a sua precipitação (Katsumata *et al*., 2004).

A adição de luz ao sistema Fenton-Like, produz a regeneração de Fe^{2+} através de um processo fotoredutor:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow FeOOH^{2+} + H^+ \qquad (2.53)$$

$$FeOOH^{2+} + h\lambda \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet} \qquad (2.54)$$

Trata-se de uma reacção muito mais rápida que a do Fenton-Like e requer a presença de radiação até aos 410 nm, logo pode ocorrer com a participação da luz solar (Pignatello *et al*., 2006). Para além disto, a irradiação do ferro (III) com peróxido de hidrogénio origina produtos intermédios que possuem elevados estados de oxidação, que são responsáveis pelo ataque directo da matéria orgânica.

Os sistemas Fenton são fáceis de operar. Com as condições de trabalho ajustadas podem ser empregues para eliminar micropoluentes, como sejam os produtos farmacêuticos/EDCs em águas superficiais e em águas residuais (Klavarioti *et al*., 2009).

Katsumata *et al*., (2004), mostraram que em soluções de 10 mg/L de bisfenol A, (BPA), sujeitas ao tratamento Foto-Fenton, (relação H_2O_2:Fe(II):BPA de 9:0,9:1) se conseguia a sua eliminação após 10 min. de irradiação com uma lâmpada de Xe 990W. Com a relação 90:9:1 mais de 90% foi mineralizado após 36h de irradiação.

O diclofenac, em água destilada, COT=20 mg/L, foi eliminado com o sistema de tratamento Foto-Fenton-Like a pH=2,8 (Ravina *et al*., 2002).

Para aumentar a biodegradabilidade de águas residuais contendo produtos farmacêuticos, concretamente, com o antibiótico sulfametoxazol Gonzalez *et al*., (2007) testou o processo Foto-Fenton numa solução de sulfametoxazol de 200 mg/L. A concentração de ferro (II) foi de 10 mg/L, o pH de 2,8, diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio foram utilizadas e radiação de 350 nm a 400 nm. A remoção completa do antibiótico foi alcançada para uma dose de H_2O_2 acima dos 300 mg/L. A biodegradabilidade, (CBO_5/CQO), aumentou de zero para valores superiores a 0,3 (soluções tratadas).

A remoção de antibióticos recalcitrantes (amoxilina, cloxacilina e ampicilina) existentes numa água residual foi referida por Esmolla e Chaudhuri, (2010-a) pelo processo Foto-Fenton, bem como a avaliação química e toxicológica da degradação da amoxilina, pelo mesmo tratamento por Trovó *et al.*, (2011).

Brillas *et al.*, (2008) no seu trabalho relatam a mineralização do ácido clofíbrico por processos electroquímicos de oxidação avançada, tais como Electro-Fenton e Fotoelectro- Fenton.

2.8.4.2.1.2. M^{n+}/OXONE®

A geração de radicais oxidantes a partir Oxone®, pode também, como se referiu em 2.8.4.1.1.3. ser obtida com recurso a espécies metálicas que actuam como catalizadores, (Ball e Edwards, 1956; Bennet *et al*., 1991; Yusubov *et al*., 2009; Ji *et al.*, 2011). Os diferentes radicais que se irão formar são função da natureza do metal, o pH do sistema e a temperatura, seguindo o seguinte sistema de reacções:

$$\mathrm{HOOSO_3^-} + \mathrm{M^{n+}} \rightarrow \begin{cases} \mathrm{M}^{n+1} + \mathrm{HO^-} + \mathrm{SO_4^{-\bullet}} \\ \mathrm{M}^{n+1} + \mathrm{HO^\bullet} + \mathrm{SO_4^{2-}} \\ \mathrm{M}^{n-1} + \mathrm{HO^+} + \mathrm{SO_5^{-\bullet}} \end{cases} \qquad (2.55)$$

Dentro dos inúmeros metais de transição testados, o Co(II) e o Ru(III) foram os que mostraram maior capacidade catalítica (Mcgrouther *et al*., 2001; Anipsitakis e Dionysiou, 2004).

O Co(II) actua como catalizador na decomposição do monopersulfato participando num ciclo redox com a espécie oxidada, no qual se regenera instantaneamente, ($K_{ps}(Co(OH)_3=3{,}2x10^{-45}$).

Assim, para o Co(II) as seguintes reacções de iniciação poderão considerar-se:

Reacções de iniciação:

$$HSO_5^- + Co^{2+} \rightarrow HO^- + Co^{3+} + SO_4^{-\bullet} \quad (2.56)$$

$$HSO_5^- + Co^{2+} \rightarrow HO^\bullet + Co^{3+} + SO_4^{-\bullet} \quad (2.57)$$

$$H_2O_2 + Co^{2+} \rightarrow HO^- + Co^{3+} + HO^\bullet \quad (2\ 58)$$

O processo progride de acordo com as reacções de propagação, terminação e adicionais referidas em *(2.33-2.36, 2.37-2.39, 2.40)* às qual se podem adicionar as seguintes de terminação e adicionais:

Reacções de terminação:

$$SO_4^{-\bullet} + Co^{2+} \rightarrow SO_4^{2-} + Co^{3+} \quad (2.59)$$

$$HO^\bullet + Co^{2+} \rightarrow HO^- + Co^{3+} \quad (2.60)$$

Reacções adicionais:

$$HSO_5^- + Co^{3+} \rightarrow Co^{2+} + H^+ + SO_5^{-\bullet} \quad (2.61)$$

Se bem que este processo, tenha sido reportado na literatura como muito prometedor para tratamento de águas residuais visto poderem conter metais e assim contribuirem para o seu tratamento antes de serem removidos, (Anipsitakis e Dionysiou, 2003), ainda existem poucos trabalhos publicados, podendo referir-se o de Anipsitakis e Dionysiou, (2004), onde é feita a comparação da eficácia do sistema Fenton com o sistema monopersulfato/Co^{2+} para a eliminação do 2,4 diclorofenol, do naftaleno e atrazina.

Fernandez *et al*., 2004, por seu lado, estudam a degradação do pigmento Orange II mediante foto-oxidação em presença de Oxone® e catalisadores metálicos em fase homogénea.

2.8.4.2.2. FOTOCATÁLISE HETERÓGENEA

Na fotocatálise heterógenea, partículas sólidas, com propriedades para actuar como catalisadores promovem reacções fotosensibilizadas. Aquelas, têm a capacidade de absorver energia de um amplo leque de radiação UV e gerar oxidantes químicos a partir do oxigénio dissolvido ou da água, promovendo a degradação de compostos orgânicos.

Assim, quando um material semicondutor está presente num sistema aquoso irradiado, uma fracção de radiação incidente com um comprimento de onda adequado é absorvido à sua superfície desencadeando reacções fotoquímicas. Existem dois mecanismos possíveis, dependendo de como ocorre a excitação inicial. Assim, pode produzir-se a excitação directa do semicondutor, ou a excitação das moléculas adsorvidas à superfície do catalisador. Quando um fotão possui a energia, pelo menos igual, à necessária para ocorrer a transição de um electrão da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, aquele, ao absorver a energia transita para a banda de condução deixando um vazio na banda de valência. Este electrão pode voltar à banda de valência libertando calor ou pode participar em processos de oxidação /redução com moléculas presentes no meio, ocorrendo, assim, reacções fotocatalíticas. Estas, irão ocorrer tendo em conta o potencial redox das moléculas absorvidas, e os potenciais das bandas de valência e condução do semicondutor. A fotoxidação terá lugar quando a molécula adsorvida apresenta um potencial de oxidação menos positivo que o da banda de valência do semicondutor. A fotoredução ocorrerá quando o potencial de redução da molécula é menos negativo que o da banda de condução do catalisador.

Diferentes materiais foram testados, como TiO_2 óxidos de ferro, ZnO, CdS, WO_3, ZnS, perovskita, etc (Dalrymple *et al*., 2007; Rivas *et al*., 2008; Akyol e Bayramoglu, 2010). A maioria destes podem excitar-se com intensidades não muito elevadas de energia, podendo mesmo absorver radiação solar ($\lambda \geq 310$ nm) e como tal, o seu possível aproveitamento foi investigado (Andreozzi *et al.*, 2000; Roberts e Malato, 2002; Malato *et al*., 2009).

As vantagens que se podem atribuir a este tratamento são:

– o processo tem lugar à temperatura ambiente;

– a oxidação das substâncias em CO_2 é muito eficiente;

– o oxigénio necessário para a reacção é obtido a partir da atmosfera;

– o catalisador é barato, inócuo e pode ser reutilisado e

– pode ser utilizado em diferentes matrizes.

O dióxido de titânio demonstrou ser muito efectivo, muito estável quimicamente, barato e inócuo. Como tal, é dos mais utilizados (Dalrymple *et al*., 2007). O dióxido de titânio tem a capacidade de produzir transições electrónicas por absorção de radiação no UV ($\lambda \leq 390$ nm) visto ter uma diferença energética entre níveis, de, aproximadamente, 3,0 eV (Malato, 2008). Assim, ao absorver energia, gera pares de electrões/ vazios, tal como se indica na equação *(2.62):*

$$TiO_2 + h\lambda \rightarrow TiO_2(e^- + h^+) \qquad (2.62)$$

Em presença de espécies redox adsorvidas nas partículas do semicondutor e em presença de luz, produzem-se simultaneamente reacções de oxidação e redução à sua superfície, enquanto os electrões de condução dão lugar a reacções de fotoredução. Os vazios, depois de migrarem para a superfície, reagem com substâncias adsorvidas, em particular H_2O e com iões OH^-:

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ad.} \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}_{ad.} + H^+ \qquad (2.63)$$

$$TiO_2(h^+) + HO^- \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet} \qquad (2.64)$$

Oxigénio e peróxido de hidrogénio, estando presentes, actuam como espécies receptoras de electrões.

$$TiO_2(e^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet -} \qquad (2.65)$$

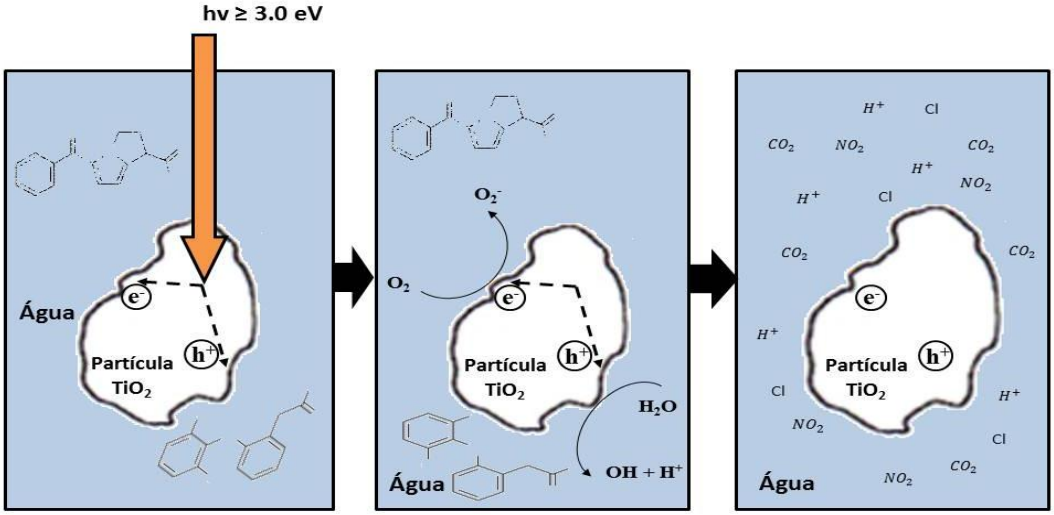


Figura 2.11. Representação esquemática do efeito da radiação UV, em meio aquoso contendo matéria orgânica e patículas de catalisador TiO_2 (Adaptado de Malato, 2008).

A adição de peróxido de hidrogénio produz um aumento na velocidade de fotodegradação, facto este, que talvez de deva à geração de radicais hidroxilo extra:

$$TiO_2(e^-) + H_2O_2 \rightarrow TiO_2 + HO^- + HO^\bullet \qquad (2.66)$$

Este processo de tratamento foi aplicado, com sucesso, a micropoluentes, como está referido em (Calza *et al*., 2006; Beltrán *et al.*, 2008; Malato, 2008; Rizzo *et al*., 2009; Elmolla e Chaudhuri, 2010-b), etc.

Os avanços tecnológicos em fotocatálise incluem já o recurso a nanomateriais (Xu *et al*., 2012).

2.9. BIBLIOGRAFIA

Adams, C., Asce, M., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M. "Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes". *Journal of Environmental Engineering* **128**: 253260 (2002).

Akyol, A., Bayramoglu, M. "Preparation and characterization of supported ZnO photocatalyst by zincate method". *Journal of Hazardous Materials* **175:** 484491 (2010).

Alaee, M. "Recommendations for Monitoring of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Canadian Environment". *Environmental Monitoring and Assessment* **88**: 327341 (2003).

Alcamo, J. Henrichs, T., Rösch, T. "World Water 2025- Global modeling and scenario analysis for the World Commission on water for the 21 st century". *Kassel World Water Report nº2*- University of Kassel (2000).

Alum, A., Yoon,Y., Westerhoff, P., Abbaszadegan, M. "Oxidation of bisphenol A, 17β-estradiol, and 17α-ethynyl estradiol and by product estrogenicity". *Environmental Toxicology* **19:** 257264 (2004).

Andreozzi, R., Campanella, L., Fraysse, B., Garric; J., Gonella; A., Lo Giudice, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A. " Effects of advanced oxidation processes (AOP's) on toxicity of a mixture of pharmaceuticals" *Water Science and Technology* **50:** 2328 (2003).

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Longo, G., Tufano, V. "Photocatalytic oxidation of 4-nitrofenol in aqueous TiO2 slurries:na experimental validation of literature kinetic models". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **75:** 131136 (2000).

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today* **53:** 5159 (1999).

Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D. "Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt". *Environmental Science & Technology* **37:** 47904797 (2003).

Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D. "Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants". *Environmental Science & Technology* **38:** 3705–371 (2004).

Anipsitakis, G.P., Stathatos, E., Dionysiou, D.D. "Heterogeneous Activation of Oxone Using Co_3O_4". *The Journal of Physical Chemistry B Letters* **109:** 1305213055 (2005).

Ball, D.L., Edwards, J.O. "The Kinetics and mechanism of the decomposition of Cairo's acid I". *Journal of American Chemical Society* **78:** 112-1129 (1956).

Barceló, L. D., Alda, M. J. L. "Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes" Panel Científico-Técnico De Seguimiento De La Política De Aguas. *Convenio Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente* (2008).

Barnes, K.K., Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., Barber, L.B. "A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — I) Groundwater". *Science of the Total Environment* **402:** 192200 (2008).

Bartels, P., Von Tümpling Jr.,W. "Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters". *Science of the Total Environment* **374:** 143–155(2007).

Bartelt-Hunt, S.L., Snow, D.D., Damon, T., Shockley, J., Hoagland, K. "The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska". *Environmental Pollution* **157:** 786–791 (2009).

Basile, T., Petrella, A., Petrella, M., Boghetich, G., Petruzzelli, V., Colasuonno, S., Petruzzelli, D. "Review of endocrine-disrupting-compound removal technologies in water and wastewater treatment plants: An EU perspective". *Industrial and Engineering Chemistry Research* **50:** 8389–8401 (2011).

Batt, A.L., Bruce, I.B., Aga, D.S. "Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges". *Environmental Pollution* **142:** 295302 (2006).

Baumgarten, S.F., Schröder, H., Charwath, C., Lange, M., Beier, S., Pinnekamp, J. "Evaluation of advanced treatment technologies for the elimination of pharmaceutical compounds". *Water Science and Technology* **56:** 18 (2007).

Baxendale, J.H., Wilson, J.A. ”The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities”. *Transactions of the Faraday Society* **53:** 344356 (1957).

Becker, A.M., Gerstmann, S., Hartmut F. ”Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main river, Bayreuth, Germany”. *Environmental Pollution* **156:** 818820 (2008).

Bedner, M., William, A.M. “Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine”. *Environmental Science & Technology* **40:** 516522 (2006).

Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Shokri, M. and Vahid, B. “Investigation of the effect of ultrasonic waves on the enhancement of efficiecy of direct photolysis and photooxidation processes on the removal of a model contaminant from textile industry”. *Global NEST Journal***, 10:** 815 (2008).

Belfroid, A.C., Van der Horst, A., Vethaak, A.D., Schafer, A.J., Rijs, G.B.J., Wegener, J., Cofino, W.P. “Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and wastewater in the Netherlands”. *Science of the Total Environment* **225:** 101108 (1999).

Belgiorno, V., Rizzo, L., Fatta, D., Della Roca, C., Lofrano, G., Nikolaou, A., Naddeo, V., Meric, S. “Review on endocrine disrupting-emerging compouds in urban watewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse”. *Desalination* **215:** 166176 (2007).

Beltrán, F.J., Aguinaco, A., García-Araya, J.F. Ana Oropesa, A. “Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water”. *Water Research* **42:** 37993808 (2008).

Beltrán, F.J., González, M., F.J., Rivas, Jaramillo, J. “Application of photochemical reactor models to UV irradiation of trichloroethylene in water”. *Chemosphere* **31:** 28732885 (1995).

Beltrán, F.J., Pocostales, P., Alvarez, P. Ana Oropesa, A. “Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon”. *Journal of Hazardous Materials* **163:** 768-776 (2009).

Bennet, J. E., Gilbert, B.C., Stell, J.K. "Mechanisms of peroxide decomposition. EPR studies of the one electron oxidation of the peroxymonosulphate anion and the reactions of $SO_5^{2-\cdot}$. *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2* 11051110 (1991).

Benotti, M.J., Snyder, S.A. "Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds:implications for ground water replenishment with recycled water". *Ground Water* **47:** 499502 (2009).

Birkett, J.W., Lester, J.N. "Endocrine disruptors in wastewater and sludge-Treatment processes". *CRC Press LLC,* London (2003).

Birnbaum, L.S., Staskal, D.F. "Brominated flame retardants: cause for concern?" *Environmental Health Perspecives.* **112:** 9–17 (2004).

Blanco, F.J.M. "Regeneración mediante tecnologías de ozonización de carbones activados empleados en el tratamiento de aguas contaminadas" *Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Energética. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura* (2006).

Boleda, M.R., Galceran, M.T. Ventura, F. "Monitoring of opiates, cannabinoids and their metabolites in wastewater, surface water and finished water in Catalonia, Spain". *Water Research* **43**: 1126–1136 (2009).

Bolong, N., Ismaila, A.F., Salimb, M.R., Matsuurad, T. "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal". *Desalination* **239:** 229–246 (2009).

Bossmann, S.H, Oliveros, E., Göb, S., Silvia Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, L., Straub, M.J., Michael Wörner, M., Braun, A.M. "New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions". *Journal of Physical Chemistry A* **102:** 5542–5550 (1998).

Boyd, G.R., Reemtsma, H., Grimm, D.A.D., Mitra, S. "Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada". *Science of the Total Environment* **311:** 135–149 (2003).

Boyd, R. E., Furlong, E. ”Human-health pharmaceuticals compounds in Lake Mead, Nevada and Arizona, and Las Vegas Wash, Nevada.” *Open-File Report 02-385, U.S. Geological Survey*, Carson City, N V (2002).

Brillas, E., Garrido, J. A. , Rodríguez, R. M. , Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F. “Wastewaters by electrochemical advanced oxidation processes using a BDD anode and electrogenerated H_2O_2 with Fe(II) and UVA light as catalysts”. *Portugaliae Electrochimica Acta* **26:** 1546 (2008).

Brown, K.D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T.H., Mawhinney, D.B. “ Ocorrence of antibiotis in hostipal, residential and dairy effluent, municipal wastewater and The Rio Grande in New Mexico”. *Science of the Total Environment* **366:** 772783 (2006).

Burgess, R.M., Pelletier, M.C., Gundersen, J., Perron, M.M., Ryba, S.A. “Effects of different forms of organic carbon on the partitioning and bioavailability of nonylphenol”. *Environmental Toxicology and Chemistry* **24:** 1609–1617 (2005).

Busset, C., Mazellier, P., Sarakha, M., De Laat, J. “Photochemical generation of carbonate radicals and their reactivity with phenol”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **185:** 127132 (2007).

Butler, E., Hung, Y.T., Yeh, R.Y.L., Al Ahmadn, M.S. “Electrocoagulation in Wastewater Treatment”. *Water Research* **3:** 495525 (2011).

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. ”Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals (.OH/.O-) in aqueous-solution*”. Journal of Physical and Chemical Reference Data* **17**: 513868 (1988).

Calza, P., Sakkas, V.A., Medana, C., Baiocchi, C., Dimou, A., Pelizzetti, E., Albanis,T. “Photocatalytic degradation of diclofenac over aqueous TiO_2 suspensions”. *Applied Catalysis B-Environmental* **67:** 197205 (2006).

Canonica, S., Meunier, L., Gunten, Von U. ”Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water”. *Water Research* **42:** 212128 (2008).

Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T. "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant". *Water Research* 38: 29182926 (2004).

Carta Europeia da Água. Conselho da Europa. Estrasburgo, 6 de Maio de 1968. *http://www.inag.pt/inag2004/port/divulga/pdf/OCiclodaAgua*. Acedido a 20/02/12.

Castells, P., Santos, F. J., Galceran, M. T. " Solid-phase extraction versus solid-phase microextraction for thedetermination of chlorinated paraffins in water using gaschromatography–negative chemical ionisation mass spectrometry". *Journal of Chromatography A* **1025:** 157–162 (2004).

Castiglioni, S., Bagnati, R., Calamari, D., Fanelli, R., Zuccato, E. "A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high- pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters". *Journal of Chromatography A* **1092**: 206215 (2005).

Chang, C.N., Ma, Y.S., Zing, F.F. "Reducing the formation of disinfection by-products by pre-ozonation": *Chemosphere* **46:** 2130 (2002).

Chang, S., Waite, T.D., Schäfer, A. I.,Fane, A. G.. "Adsorption of the endocrine-active compound strone on microfiltration hollow fiber membranes". *Environmental Science & Technology* **37:** 315-3163 (2003).

Chicharro, M., Bermejo, E., Sánchez, A., Zapardie, A., Fernandez-Gutierrez, A., Arraez, D. "Multiresidue analysis of phenylurea herbicides in environmental waters by capillary electrophoresis using electrochemical detection". *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **382:** 519–526 (2005).

Choi, K., Kim, S., Kim, S. "Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration". *Journal of Hazardous Materials* **151:** 38-43 (2008).

Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, C.W., Kim, S.H. "Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol--A". *Chemosphere* **58:** 1535-1545 (2005).

Cirja, M., Ivashechkin, P., Schaffer, A., Corvini, P.F.X. ”Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR)”. *Reviews in Environmental Sience and Biotechnology* **7:** 61–78 (2008).

Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H. “Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants”. *Water Research* **39**:4797-4807 (2005).

COM (1999) 706. “Community Strategy for Endocrine Disrupters” Commission of the European Communities. Brussels, 17.12.1999.

COM (2011) 875 final. Relatório da Comissão ao Parlamento Europeu e o Conselho relativo aos resultados da revisão do anexo X da Directiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, respeitante às substâncias prioritárias no domínio da política da água. Bruxelas, 31.1.2012.

Crane, M., Watts, C., Boucard, T. “Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals”. *Science of the Total Environment* **367**: 23–41 (2006).

Criquet, J., Karpel, N., Leitner, V. “Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis”. *Chemosphere* **77:** 194200 (2009).

Cunningham, V.L., Buzby, M., Hutchinson, T., Mastrocco, F., Parkei, N., Roden, N. ”Effects of human pharmaceuticals on aquatic life: next steps”. *Environmental Science & Technology* **40**: 3456–3462 (2006).

Dalrymple, O.K., Yeh, D.H, Trotz, M.A. “Review- Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* **82:** 121134 (2007)

Daughton, C.G., Ternes, T.A. “Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?”. *Environmental Health Perspectives* **107:** 907–938 (1999).

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemanna, P. "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature". *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **214:** 442–448 (2011).

Decreto-Lei *103/2010* de 24 de Setembro. http://dre.pt/pdf1sdip/2010/09/18700/0428904296.Acedido a 01/10/12.

Decreto-Lei *149/20*04 de 22 de Junho de 2004. http://dre.pt/pdf1s/2004/06/145A00/38053809. Acedido a 17/03/12.

Decreto-Lei *152/97* de 19 de Junho. http://dre.pt/pdf1s/1997/06/139A00/29592967. Acedido a 15/04/12.

Decreto-Lei *198/2008* de 08 de Novembro de 2008. http://www.dre.pt/pdf1s/2008/10/19500/0713007133. Acedido a 20/06/12.

Decreto-Lei *236/98* de 1 de Agosto de 1998. http://dre.pt/pdf1s/1998/08/176A00/36763722. Acedido a 01/02/12.

Decreto-Lei *306/2007* de 27 de Agosto de 2007. http://www.dre.pt/pdf1sdip/2007/08/16400/0574705765. Acedido a 01/02/12.

Deegan, A.M., Shaik, B., Nolan, K., Urell, K., Oelgmöller, M., Tobin, J., Morrissey, A. "Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies". *International Journal of Environmental Science and Technology* **8:** 649666 (2011).

Desai, L.V., Malik, H.A., Sanford, M.S. "Oxone as an inexpensive, safe, and environmentally benign oxidant for C−H bond oxygenation". *Organic Letters* **8:** 141–1144 (2006).

Directiva *2000/60/CE* do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Outubro de 2000. Jornal Oficial, L 327 de 22/12/2000:0001-0073 (2000). http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:327:0001:0072. Acedido em 10/01/12.

Directiva *2006/118/CE* do Parlamento Europeu e do Conselho de 12 de Dezembro de 2006. http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0019:0031. Acedido em 10/01/12.

Directiva *2008/105/CE* do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Dezembro de 2008. Jornal Oficial, L 348 de 24/12/2008:84-97 (2008). http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097. Acedido a 12/01/12.

Directiva *91/271/CEE* do Conselho, de 21 de Maio de 1991. http://www.dre.pt/util/eurlex/eurlex.asp?ano=1991&id=391L0271. Acedido a 12/01/12.

Directiva *96/61/CE* do Conselho da União Europeia de 24 de Setembro de 1996. http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1996L0061:20060224. Acedido a12/01/12.

Eljarrat, E., Labandeira, A., Marsh, G., Raldua, D., Barcelo, D. "Decabrominated diphenyl ether in river fish and sediment samples collected downstream an industrial park". *Chemosphere* **69**: 1278–1286 (2007).

Elmolla, E.S., Chaudhuri, M. "Effect of photo-fenton operating conditions on the performance of photo-fenton- SBR process for recalcitrant wastewater treatment". *Journal of Applied Sciences* **10:** 3236-3242(2010-a).

Elmolla, E.S., Chaudhuri, M. "Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO_2 and UV/H_2O_2/TiO_2 photocatalysis". *Desalination* **252:** 46-52 (2010-b).

Esplugas, S., Bila, D. M., Gustavo, L., Krause, T., Dezotti, M. "Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents". *Journal of Hazardous Materials* **149:** 631-64 (2007).

Fane, A.G. "Pressure driven membrane process- microfiltration, ultrafiltration and reverse osmosis". *Elan- 1st Latin American on Membrane Processes*. Rio de Janeiro, 3-6 Aug. (1994).

Fasnacht, M.P., Blough, N.V. "Mechanism of the aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons". *Environmental Science & Technology* **37:** 5767-5772 (2003).

Fent, K., Weston, A.A. Caminada, D. "Ecotoxicology of human pharmaceuticals Review". *Aquatic Toxicology* **76:** 122–159 (2006).

Fernandez, J., Maruthamuthu, P., Kiwi, J. "Photobleaching and mineralization of Orange II by oxone and metal-ions involving Fenton-like chemistry under visible light". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **161:**185-192 (2004).

Filho, R., Barreiro, J., Vieira, E.,Cass, B.. "Fármacos, ETE's e corpos Hídricos". *Revista Ambi-Água* **2:** 54-61 (2007).

Focazio, M.J., Kolpin, D.W., Barnes, K.K., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Thurman, M.E. "A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II Untreated drinking water sources". *Science of the Total Environment* **402**: 201-216 (2008).

Fram, M.S., Belitz, K. "Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California". *Science of the Total Environment* **409:** 3409–3417 (2011).

Frederiksen, M., Vorkamp, K., Thomsen, M.,.Knudsen, L. "Human internal and external exposure to PBDEs – A review of levels and sources". *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **212:** 109–134 (2009).

Furman, O.S., Teel, A.L., Watts, R.J. "Mechanism of base activation of persulfate *Environmental Science & Technology* **44:** 6423–6428 (2010).

Gebhardt, W., Schröder, H. Fr." Liquid Chromatography-(Tandem) Mass Spectrometry For The Follow-Up Of The Elimination Of Persistent Pharmaceuticals During Wastewater Treatment Applying Biological Wastewater Treatment And Advanced Oxidation" *Journal of Chromatography A* **1160:** 34-43 (2007).

Giger, W.,Alder, A. C.,Golet, E. M.,Kohler, H.P. E.,McArdell, C. S., Molnar, E.,Siegrist, H.,Suter, M. J.F." Occurrence and Fate of Antibiotics as Trace Contaminants in Wastewaters, Sewage Sludges, and Surface Waters". *CHIMIA International Journal for Chemistry* **57:** 485-491 (2003).

Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H., Giger, W.. "Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies". ". *Science of the Total Environment* **372**:361-371 (2007).

González, O., Sans, C., Santiago Esplugas, S. "Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton: Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates". *Journal of Hazardous Materials* **146:** 459-464 (2007).

Gu, C., Karthikeyan, K.G.." Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides". *Environmental Science & Technology* **39**: 2660–2667 (2005).

Guan, Y.H, Ma, J., Li, X.C, Fang, J.Y., Chen, L.W. "Influence of pH on the Formation of Sulfate and Hydroxyl Radicals in the UV/Peroxymonosulfate System". *Environmental Science & Technology* **45:** 9308–9314 (2011).

Guerrero-Preston, R., Brandt-Rauf, P.." Pharmaceutical residues in the drinking water supply: modeling residue concentrations in surface waters of drugs prescribed in the United States". *Puerto Rico Health Sciences Journal* **27:** 236-40 (2008).

Gulkowska, A., He, Y., So, M.K., Yeung, L.W.Y., Leung, H.W., Giesy, J.P., Lam, P.K.S., Martin, M., Richardson, B.J. "The occurrence of selected antibiotics in Hong Kong coastal waters". *Marine Pollution Bulletin* **54**: 1287-1306 (2007).

Gulkowska, A., Leung, H.W., So, M.K., Taniyasu, S., Yamashita, N., Yeung, L.W.Y., Richardson, B.J., Lei, A.P., Giesy, J.P., Lam, P.K.S. "Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China". *Water Research* **42:** 395-403 (2008).

Gültekin, I., Ince, N.H. "Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes". *Journal of Environmental Management* **85:** 816-832 (2007).

Guo, J., Ma, F., Chang, C.C., Cui, D., Wang, L., Yang, J., Liang W." Start-up of a two-stage bioaugmented anoxic–oxic (A/O) biofilm process treating petrochemical wastewater under different DO concentrations" *Bioresource Technology* **100:** 3483-3488 (2009).

Habert, A.C.,Borges, C.P., Nobrega, R. "Processos de Separação com membranas". COOPE- UFRJ (1997).

Heberer, T. "Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water". *Journal of Hydrology* **266:** 175-189 (2002).

Henriques, D.M.” Degradação de nonilfenol polietoxilado e de efluente têxtil por meio de electrcoagulção e processo Fenton”. *Dissertação de Mestrado*, Santa Maria, Brasil (2004).

Henschel, K., Wenzel, A., Diedrich, M.E, Fliedner, A. “Environmental hazard assessment of pharmaceuticals”. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **25:** 220–225 (1997).

Hernando, M.D., Mezcua, M., Fernandez-Alba, A.R., Barceló, D. “Environmental risk assessment of pharmaceutical residues inwastewater effluents, surface waters and sediments”. *Talanta* **69:** 334–342 (2006).

Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., Kutsuna, S. “Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant”. *Environmental Science & Technology* **39:** 2383-2388 (2005).

House, D.A. “Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate”. *Chemical Reviews* **62:** 185–203 (1962).

http://www.inag.pt/inag2004/port/divulga/pdf/OCiclodaAgua.pdf .Acedido a 05/05/2012.

Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y., Von Günten, U. “Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes”. *Environmental Science & Technology* **37:** 1016-1024 (2003).

Huber, M.M., Korhonen, S., Ternes, T.A., Von Gunten, U. “Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide”. *Water Research* **39:** 3607–3617(2005).

Huerta-Fontela, M., Galceran, M.T., Ventura, F. “Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment”. *Water Research* **45:** 1432-1442 (2011).

Ikehata, K. Naghashkar, N.J., El-Din, M.G. “Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review”. *Ozone-Science & Engineering* **28:** 353-414 (2006).

Ji, F., Li, C., Deng, L. "Performance of CuO/Oxone system: Heterogeneous catalytic oxidation of phenol at ambient conditions ". *Chemical Engineering Journal* **178:** 239– 243 (2011).

Jimenez, V. "Estudio de la cinética de descomposición de oxone en disolución". *PFC, Dpto de Ingenieria Química e Química Física, Universidad de Extremadura* (2005).

Jones, O., Voulvoulis, N., Lester, J. "Potential Ecological And Human Health Risks Associated With The Presence Of Pharmaceutically Active Compounds In The Aquatic Environment". *Critical Reviews in Toxicology* **34:** 335–350 (2004).

Jones, O.A., Lester, J.N., Voulvoulis, N. "Pharmaceuticals: a threat to drinking water?".*Trends in Biotechnology* **23:** 163-67 (2005).

Jurado, A., Mastroianni, N., Vàzquez-Suñé, E., Carrera, J., Tubau, I., Pujades, E., Postigo, C., López de Alda, M. , Barceló, D." Drugs of abuse in urban groundwater. A case study: Barcelona". *Science of Total Environment* **424:** 280–288 (2012).

Karthikeyan, K.G., Meyer, M.T. "Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconin, USA". *Science of Total Environment* **361:** 196-207 (2006).

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. "The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters". *Water Research* **43:** 363-380 (2009).

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J. "The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK". *Water Research* **42:** 3498–3518 (2008).

Katsumata, H., Kawabe, S., Kaneco, S., Suzuki, T., Kiyohisa Ohta, K. "Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction*". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **162:** 297-305 (2004).

Kim, I., Tanaka, H. "Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment*". Environment International* **35:** 793-802 (2009).

Kim, S., Horn, E, Jensen, J.N., Scottweber, A., Aga, A. "Removal of Antibiotics in Wastewater: Effect of Hydraulic and Solid Retention Times on the Fate of Tetracycline in the Activated Sludge Process". *Environmental Science & Technology* **39:** 5816-5823 (2005).

Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A. "Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters". *Water Research* **41:** 1013-1021 (2007).

Kimura, K., Hara, H., Watanabe, Y. "Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs)". *Desalination* **178:** 135-140 (2005).

Klavarioti,M., Mantzavinos, D., Kassinos,D. "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes". *Environment International* **35:** 402-417 (2009).

Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., L.B. Barber, L.B., H.T. Buxton, H.T. "Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: A national reconnaissance". *Environmental Science and Technology* **36:**1202–1211 (2002).

Kosjek, T., Heath, E., Krbavcic, A. "Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples". *Environment International* **31:** 679-685 (2005).

Kowal, S., Balsaa, P., Werres, Schmidt, F.T.C. "Determination of the polar pesticide degradation productN,N-dimethylsulfamide in aqueous matrices by UPLC–MS/MS". *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **395:** 1787–1794 (2009).

Kowaska, E., Janczarek, M., Hupka, J., Grynkiewicz, M. "H_2O_2/UV enhanced degradation of pesticides in wastewater". *Water Science and Technology* **49:** 261–266 (2004).

Kümmerer, K. "The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges". *Journal of Environmental Management* **90:** 2354–2366 (2009).

Langdon, K. A., Warne, M.S. J., Smernik, R. J., Shareef, A., Kookana, R.S. ”Selected personal care products and endocrine disruptors in biosolids: an Australia-wide survey”. *Science of the Total Environment* **409:** 1075–1081 (2011).

Langford, K. H., Thomas, K. V. “Determination of pharmaceutical compounds in hospital effluents and their contribution to wastewater treatment works”. *Environment International* **35:** 766–770 (2009).

Lau, T.K., Chu, W., Graham, N. “The degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: a photolysis and product study”. *Chemosphere* **60:** 1045–1053 (2005).

Lau, T.K., Chu, W., Graham, N.J.D. “The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/$S_2O_8^{2-}$ ¯study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization”. *Environmental Science & Technology* **41:** 613–619 (2007).

Lee, C., Choi, W., Yoon, J. “UV photolytic mechanism of N-nitrosodimethylamine in water. Roles of dissolved oxygen and solution pH”. *Environmental Science & Technology* **39:** 9702–9709 (2005).

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. ”Photochemical processes for water treatment”. *Chemical Reviews* **93:** 671–698 (1993).

Lei nº58/2005 de 29 de Dezembro de 2005. http://www.dre.pt/pdf1sdip/2005/12/249A00/72807310.PDF. Acedido a 01/10/12.

Lei, L., Hu, X., Yue, P.L., Bossmann, S.H., Göb, S., Braun, A.M. “Oxidative degradation of poly vinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **116:** 159-166 (1998).

Lesley, J., Zaib, Z., Khan, A. I., Berge, N. D., Park, Y.G., Saleh, N.B., Yoon, Y. “Removal of bisphenol A and 17a-ethinyl estradiol from landfill leachate using single-walled carbon nanotubes”. *Water Research* **45:** 4056-4068 (2011).

Ley *16/2002, de 1 de julio.* http://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2002-12995. Acedido a 10/6/12.

Li, J., Zhou, H., Liu, Q., Tan, Z., Li, X. ”Progress in Bioaugmention Technology Research for Biological Treatment of Wastewaters”. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology* **17:** 273-279 (2011).

Liang, C., Su, H.W. "Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate". *Industrial & Engineering Chemistry Research* **48:** 5558–5562 (2009).

Lin, A., Y-C., Reinhard, M. "Photodegradation of common environmental harmaceuticals and estrogens in river water". *Environmental Toxicology and Chemistry* **24:** 1303-1309 (2005).

Lindqvist, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L. "Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters". *Water Research* **39:** 2219-2228 (2005).

Liu, C., Huang, X., Wang, H. "Start-up of a membrane bioreactor bioaugmented with genetically engineered microorganism for enhanced treatment of atrazine containing wastewater". *Desalination* **231:** 12-19 (2008).

Liu, Z., Kanjo, Y., Mizutani, S. "Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds(EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review". *Science of the Total Environment* **407:** 731-748 (2009).

Malato, S., Fernández-Ibánez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J.,Gernjak, W. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends". *Catalysis Today* **147:**1-59 (2009).

Malato, S. "Removal of emerging contaminants in waste-water treatment: removal by photo-catalytic processes". *The Handbook of Environmental Chemistry* 5S (2008).

Matamoros, V., García, J.E, Bayona, J. "Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent". *Water Research* **42:** 653–660 (2008).

Mazellier, P., Busse, C., Delmont, A., De Laat, J. "A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution". *Water Research.* **41:** 4585-4594 (2007).

Mcgrouther, K.G., Delagoutte, T., Suckling, I.D. "Effect of Transition Metal Ions on Reactions of Peroxymonosulphate with Lignin and Carbohydrate Model Compounds*".* *Journal of Pulp and Paper Science* **27:** 224229 (2001).

McKillop, A., Sanderson, W.R. "Sodium perborate and sodium percarbonate: "Cheap, safe and versatile oxidising agents for organic synthesis". *Tetrahedron* **51:** 6145-6166 (1995).

Mendes, B., Oliveira, J.,F.,S. "Qualidade da água para consumo humano". LIDEL, Edições Técnicas, Lda.- Lousã (2004).

Metcalf e Eddy. "Waste Engineering Treatment Disposal Reuse". 3ª Ed. McGraw- Hill international Editions. 3ª Ed. McGraw- Hill International Editions (1991).

Metzger, J.W. "Drugs in municipal landfills and landfill leachates". In: *Pharmaceuticals in the Environment. Sources Fate Effects and Risks*. Kummerer, K. (Ed.), Second ed. Springer, Berlin Heidelberg New York, 133–138 (2004).

Moharikar, A., Purohit, H. J., Kumar, R. "Microbial population dynamics at effluent treatment plants". *Journal of Environmental Monitoring* **7:** 552–558 (2005).

Moldovan, Z. "Occurrences of fharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania". *Chemosphere* **64**: 1808-1817 (2006).

Nakajima, A., Tahara, M., Yoshimura, Y., Nakazawa, H. "Determination of free radicals generated from light exposed ketoprofen". *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry* **174:** 89-97 (2005).

Nfodzo, P., Choi, H. "Sulfate Radicals Destroy Pharmaceuticals and Personal Care Products. *Environmental Engineering Science* **28:** 605-609 (2011).

Nienow, A.M., Bezares-Cruz, J.C., Poyer, I.C., Hua, I., Jafvert, C.T. "Hydrogen peroxide-assisted UV photodegradation of Lindane" *Chemosphere* **72:** 1700-1705 (2008).

Nikolaou, A., Meric, S., Fatta, D. "Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments". *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **387:** 1225–1234 (2007).

Okamoto, Y., Hayashi, T., Toda, C., Ueda, K., Hashizume, K., Itoh, K., Nishikawa, J., Nishihara, T., Kojima, N. "Formation of estrogenic products from environmental phthalate esters under light exposure". *Chemosphere* **64:** 1785–1792 (2006).

Parker, J.L., Werner, J.E., McNeill, K., Arnold, W.A. "Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment naproxen, diclofenac, clorfibric and ibuprofen". *Aquatic Science* **65:** 342-351 (2003).

Petrovic M., Radjenovic, J., García, M.J., Kuster, M., Postigo, C., Farré, M., López de Alda, M., Barceló, D. "Occurrence and sources of emerging contaminants in wastewaters". In: *Emerging contaminants from industrial and municipal wastewaters*. Handbook of Environmental Chemistry Barcelo D. and Petrovic M. Eds. Springer (2008).

Petrovic, M., Gonzalez S., Barcelo D. "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water". *TRAC-Trends in Analytical Chemistry* **22:** 685-696 (2003).

Petrović, M., Hernando, M.D., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D. "Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review". *Journal of Chromatography A* **1067:** 1-14 (2005).

Pham, T.T., Proulx, S. "PCBs and PAHs in the montreal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St. Lawrence river". *Water Research* **31:** 1887–1896 (1997).

Pignatello, J.J., Oliveros, E., Allison MacKay, A. "Advanced oxidation processes fororganic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry". *Critical Reviews in Environmental Science & Technology* **36:** 1-84 (2006).

Pomati, F., Castiglioni, S., Zuccato, E., Fanelli, R., Vigetti, D., Rossetti, C., Calamari, D. "Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells". *Environmental Science & Technology* **40:** 2442-2447 (2006).

Priewisch, B., Rück-Braun, K. "Efficient preparation of nitrosoarenes for the synthesis of azobenzenes". *Journal of Organic Chemistry* **70:** 2350–2352 (2005).

Purceno, A.D. "Contaminantes Emergentes: "As rugas que sempre tivemos" *Verti Ecotecnologias* (2009).

Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. "Carbon Materials as adsorvents in aqueous solutions". *Chemistry and Physics of Carbon* **27:** 227-405 (2001).

Ravina, M., Campanella, M.L., Kiwi, J. "Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor". *Water Research* **36:** 3553-3560(2002).

Real Decreto *140/2003* de 7 *de febrero*. http://www.boe.es/boe/dias/2003/02/21/pdfs/A07228-07245. Acedido a 15/04/12.

Real Decreto *60/2011 de 21 de enero.* http://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2011-1139. Acedido a 15/04/12.

Real Decreto *849/1986 de 11 abril*. http://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1986-10638. Acedido 15/04/12.

Real Decreto *907/2007 de 6 de julio*. http://www.boe.es/boe/dias/2007/07/07/pdfs/A29361-29398. Acedido a 15/04/12.

Real Decreto*1620/2007 de 7 de diciembre.* http://www.boe.es/boe/dias/2007/12/08/pdfs/A50639-50661. Acedido a15/04/12.

Ren, M., Song, Y., Xiao, S., Zeng, P. Peng, J. "Treatment of berberine hydrochloride wastewater by using pulse electro-coagulation process with Fe electrode". *Chemical Engineering Journal* **169:** 84-90 (2011).

Rivas, F.J., Beltran, F.J.,Carvalho, F., Alvarez, P.M. "Oxone-promoted wet air oxidation of landfill leachates". *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44:** 749-758 (2005).

Rivas, F.J., M. Carbajo, M., Beltrán, F., Gimeno, O., Frades, J. "Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites". *Journal of Hazardous Materials* **155:** 407-414 (2008).

Rizzo, L., Meric, S., Guida, M., Kassinos, D., Belgiorno, V. "Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals". W*ater Research* **43:** 4070-4078 (2009).

Roberts, D., Malato, S. "Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification". *Science of the Total Environment* **29:** 85-97 (2002).

Roberts, P. H., Thomas, K.V. "The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment". *Science of the Total Environment* **356**: 143-153 (2006).

Rosal, R., Rodríguez, A., Letón, P.,Goméz, M.J., Perdigón, J.A., Petra, A., Boltes, K., García, E., Agüera, A.,Fernandez-Alba, A.R. "Removal of emerging pollutants in urban wastewater through biological treatment followed by ozonation". *Tratamiento y reutilización de aguas residuales para una gestión sustenible*. 4ª Reunión Programa Consolider Tragua, 17-19 de junio, Alicante, (2009).

Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J.A., Mezcua, M., Hernando, M.D., Letón, P., García-Calvo, E., A. Agüera,A., Fernández-Alba, A.R. "Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O_3/H_2O_2 in a biotreated municipal wastewater". *Water Research* **42:** 3719-3722 (2008).

Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G. "Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes". *Environmental Science & Technology* **38:** 5476-5483 (2004).

Sacher, F., Lange, F.T, Brauch, H.J., Blankenhorn, E.I. "Pharmaceuticals in groundwaters-analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wurttemberg, Germany". *Journal of Chromatography A* **938:** 199-210 (2001).

Sanches, S., Crespo, M.T.B., Pereira, V.J. "Drinking water of priority pesticides using low pressure UV pholtolysis and advenced oxidation processes". *Water Research* **44:** 1809-1818 (2010).

Santos, F.J., Parera, J., Galceran, M.T. "Analysis of polychlorinated n-alkanes in environmental samples". *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **386:** 837–857 (2006).

Santos, J., Pizzolato, T.E, Cunha, A. "Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de fármacos em meio aquático por extracção em fase sólida e HPLC". *Revista de Ciências Ambientais.* **1:** 19-34 (2007).

Santos, J.L., Aparicio, I., Callejón, M., Alonso, E. "Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain)". *Journal of Hazardous Materials* **164:** 1509–1516 (2009).

Santos, L.H.M.L.M., Araújo, A.N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M.C.B.S.M. "Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment". *Journal of Hazardous Materials* **175:** 45-95 (2010).

Sayler, G.S, Ripp, S. "Field applications of genetically engineered microorganisms for bioremediation processes". *Current Opinion in Biotechnology* **11:** 286-289 (2000).

Schultz, M.M., Barofsky, D.F., Field, J.A. "Fluorinated alkyl surfactants". *Environmental Engineering Science* **20:** 487–501 (2003).

Shane, A. Snyder, S.A., Wert, E.C., Rexing, D.J., Zegers, R.E., Drury ,D.D. " Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater". *Ozone: Science & Engineering* **28:** 445-460 (2006).

Siegrist, H., Joss, A., Alder, A, McArdell-Bürgisser, C., Göbel, A., Keller, E. "Micropollutants – new challenge in wastewater disposal?". *EAWAG news* **57:** 7-10 (2004).

Snoeyink, V.L., Jenkins, D." Water Chemistry". Ed. Wiley. México (1980).

Snyder, S.A. Wert, E.C. Rexing, D.J. Zegers, R.E. Drury, D.D. "Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater". *Ozone-Science & Engineering* **28:** 445-460 (2006).

Snyder, S.A., Wert, E.C., Lei, H.D., Westerhoff, P., Yoon, Y." Removal of EDCs in drinking reuse treatment processes". *Awwa Research Foundation- American Water Works Association* (2007).

Snyder, S.A., Westerhoff, P., Yoon, Y., Sedlak, D.L." Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry". *Environmental Engineering Science* **20:** 449-469 (2003).

Sreekanth, D., Sivaramakrishna, D., Himabindu, V., Anjaneyulu,Y. "Thermophilic treatment of bulk drug pharmaceutical industrial wastewaters by using hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactor". *Bioresource Technology* **100:** 2534-2539 (2009).

Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D, Henderson A.K., Reissman, D.B.“ Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water treatment plant”. *Science of the Total Environment* **329:**:99-113(2004).

Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D, Lippincott, R.L. “Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds”. *Science of the Total Environment* **377:** 255-272 (2007).

Stasinakis, A.S. “Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment- A mini review”. *Global NEST Journal* **10:** 376-385 (2008).

Stasinakis, A.S., Kordoutis, C.I., Tsiouma, V.C., Gatidou, G., Thomaidis, N.S. ”Removal of selected endocrine disrupters in activated sludge systems: Effect of sludge retention time on their sorption and biodegradation”. *Bioresource Technology* **101:** 2090–2095 (2010).

Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., Fan, Q. “Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China”. *Water Research* **44:** 417–426 (2010).

Sun, J.H., Li, X.Y., Feng, J.L., Tian, X.K. “Oxone/Co2+ oxidation as an advanced oxidation process: comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate. *Water Research* **43:** 4363–4369 (2009).

Tambosi, J.L., Sena, R. F., Favier, M., Gebhardt, W., Horst, J.H.J., Schröder, F., Moreira, R.F.P.M. ”Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes”. *Desalination* **261:** 148-156 (2010).

Ternes, T., Meiseheimer, M., Mcdoweld, D., Sacher, F., Brauch, H.J., Haist - Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N. “Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment”. *Environmental Science & Technology* **36:** 3855-3863 (2002).

Ternes, T.A., Stüber, J., Hermann, N., Mcdowell, D., Ried, A., Ampmann, M., Teiser, B. ”Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?”. *Water Research* **37:** 1976-1982 (2003).

Togola, A., Budzinski, H. ”Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples”. *Journal of Chromatography A* **1177:** 150-158 (2008).

Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P., Agüera, A., Fernandez-Alba ,A.R., Malato, S. “Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process- Chemical and toxicological assessment”. *Water Research* **45:** 1394-1402 (2011).

UNESCO. “Dispersion and self-purifion of pollutants in surface water systems”. *Technical Papers in Hydrology* (1982).

United Nations Environmental Programme. “Environmental Health Criteria 181”. *World health Organization. International Programme on Chemical Safety* (1996).

Urase, T., Kagawa, C., Kikuta, T. “Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors”. *Desalination* **178:** 107-113 (2005).

USEPA. “Regulatory Determinations Support Document for SelectedContaminants from the Second Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL 2)” **(**2006).

Valcárcel, Y., González, S.A., Rodríguez-Gil, J.L., Gil, A., Catalá, M. ”Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap waterof the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk”. *Chemosphere* **84:** 1336–1348 (2011).

Vieno, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L. ”Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland”. *Water Research* **41:** 1001-1012 (2007).

Villagrasa, M., López de Alda M., Barceló D. ”Environmental analysis of fluorinated alkyl substances by liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry: a review*” Analytical and Bioanalytical Chemistry* **386:** 953-972 (2006).

Visvanathan, C., Ben Aim, R., Parameshwaran, K. ”Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment”. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **30:** 1–48 (2000).

Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozi, R., Ischia, M. “Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H_2O_2 and ozone”. *Water Research* **38**: 414-422 (2004).

Von Günten, U. "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation". *Water Research* **37:** 1443-1467 (2003).

Vulliet, E., Cren-Olivé, C. "Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption". *Environmental Pollution* **159:** 929-2934 (2011).

Walling, C."Fenton's reagent revisited". *Accounts of Chemical Research* **8:** 125–131 (1975**).**

Wintgens, T., Gallenkemper, M., Melin, M.T. "Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology". *Desalination* **146:** 387-391 (2002).

Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C., Xie, G.X., Liu, Z.F. "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review". *Science of the Total Environment* **424:** 1-10 (2012).

Yamamoto, H., Morita, M., Liljestrand, H.M. "Estimated fate of selected endocrine disruptors in the aquatic environment and the biological treatment processes: sorption by dissolved organic matter and synthetic membrane vesicles". *In: Fourth specialized conference on assessment and control of hazardous substances in water.* International Water Association (IWA), Aachen, Germany, 14–17 September (2003).

Yan, J., Travis, B.R., Borhan, B. "Direct oxidative cleavage of alpha- and beta-dicarbonyls and alpha-hydroxyketones to diesters with KHSO5". *Journal of Organic Chemistry* **69:** 9299–9302 (2004).

Yang, S., Carlson. "Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes". *Water Research* **37:** 4645-4656 (2003).

Yoon Y., Westerhoff, P., Snyder, S. A., Wert, E.C. "Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes". *Desalination* **202:** 16-23 (2007).

Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S. A., Wert, E.C. "Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products". *Journal of Membrane Science* **270:** 88-100 (2006).

Yu, J., Cui,J., Zhang, C. "A simple and effective method for α-hydroxylation of β-dicarbonyl compounds using oxone as an oxidant without a catalyst". *European Journal of Organic Chemistry* 7020–7026 (2010).

Yusubov, M.S., Zagulyaeva, A. A., Zhdankin, V.V. "Iodine (V)/Ruthenium (III)-cocatalyzed oxidations: A highly efficient tandem catalytic system for the oxidation of alcohols and hydrocarbons with oxone". *Chemistry-A European Journal* **15:** 11091 – 11094 (2009).

Zepp, R., G. "Quantum yields for reaction of pollutants in dilute aqueous solutions". *Environmental Science & Technology* **12:** 327-329 (1978).

Zhang, Y., Geißen, S., Gal, C. "Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies". *Chemosphere* **73:** 1151-1161 (2008).

Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R. "Presence of therapeutic drugs in the environment". *The Lancet* **355:** 1789–1790 (2000).

Zwiener, C., Frimmel, F. "Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac". *Science of the Total Environment* **309:** 201–211 (2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. COMPOSTOS FARMACÊUTICOS E REAGENTES

Todos os compostos farmacêuticos utilizados neste trabalho, foram de alta pureza ou grau HPLC. As soluções aquosas foram feitas com água ultrapura de grau Milli-Q. ou água residual consoante o ensaios efectuados.. O ajuste de pH, quando necessário, foi feito com soluções aquosas de ácido perclórico, ($HClO_4$) e hidróxido de sódio, (NaOH).

3.1.1. COMPOSTOS FARMACÊUTICOS SELECCIONADOS

A selecção dos compostos farmacêuticos estudados foi feita tendo em conta as diferentes famílias farmacêuticas, o seu consumo e a sua presença em meios aquáticos e utilizaram-se da marca Sygma Aldrich.

Na família dos anti-inflamatórios não esteroídes escolheram-se o diclofenac, o ácido mefenâmico e o ketorolac.

O diclofenac é um composto inibidor relativamente não selectivo de enzima ciclooxigenase e está indicado para reduzir estados inflamatórios, para actuar como analgésio e antipirético e o seu uso está generalizado em todo o mundo.

Em termos químicos é um derivado fenilacético e o seu nome é ácido 2-{2-[(2,6-diclorofenil)amino]fenil}acético, ($C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$).

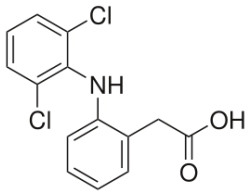


Figura 3.1. Estrutura molecular do diclofenac.
(http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Diclofenac.svg)

O ácido mefenâmico, (ácido 2-(2,3-dimetilfenil) aminobenzoico, $C_{15}H_{15}NO_2$) é derivado do ácido fenâmico ou fenamato e está indicado para o tratamento de dor leve ou moderada.

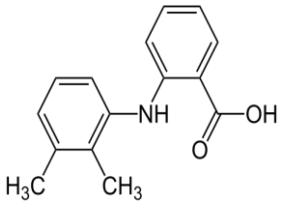


Figura 3.2. Estrutura molecular do ácido mefenâmico.
(http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Mefenamic_acid_Structural_Formulae_V.1.svg)

O ketorolac é um anti-inflamatório não-esteróide, com acção analgésica, anti-inflamatória e antipirética, cujo mecanismo de acção está relacionado com sua capacidade inibitória da síntese de prostaglandinas.

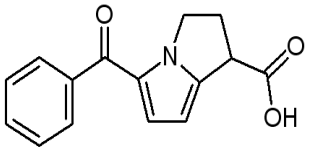


Figura 3.3. Estrutura molecular do ketorolac.
(http://en.wikipedia.org/wiki/File:Ketorolac.png)

O metoprolol é um bloqueante do receptor β_1, usado no tratamento de doenças graves do sistema cardiovascular, especialmente na hipertensão e no infarte agudo do miocárdio. A sua fórmula IUPAC é (*RS*)-1-(Isopropilamino)-3-[4-(2-methoxietil)fenoxi]propan-2-ol, sendo a sua fórmula química, $C_{15}H_{25}NO_3$.

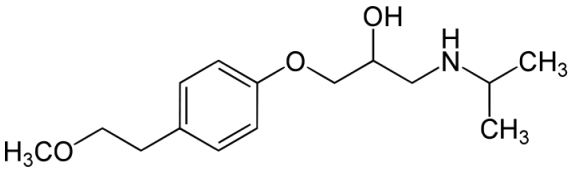


Figura 3.4. Estrutura molecular do metoprolol.
(http://en.wikipedia.org/wiki/Metoprolol)

A ranitidina, com nome IUPAC (E)-N-(2-((5-((dimetilaminometil) furano-2-il)metilo) etil)-N'-metil-2-nitroetano-1,1-diamina possui a seguinte fórmula química,$C_{13}H_{22}N_4O_3S$.

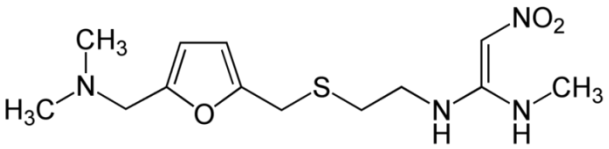


Figura 3.5. Estrutura molecular da ranitidina.
(http://pt.wikipedia.org/wiki/Ranitidina)

A norfloxacina, ácido 1-etil-6-fluoro-1,4-dihidro-4-oxo-7-(1-piperacinil)-3-quinolincarboxílico, $C_{16}H_{18}N_3FO_3$ é um antibiótico sintético do grupo das quinolonas de largo espectro e tem a seguinte estrutura molecular:

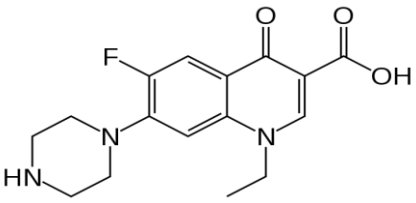


Figura 3.6. Estrutura molecular da norfloxacina.
(http://en.wikipedia.org/wiki/Norfloxacin)

A doxiciclina, ((2Z,4S,4aR,5S,5aR,6R,12aS)-2-[amino(hidroxi)metiliden]-4-(dimetilamino)-5,10,11,12a-tetrahidroxi-6-metil-4a,5,5a,6-tetrahidro-4H-tetraceno-1,3,12-trione), ($C_{22}H_{24}N_2O_8$) é um antibiótico do grupo das tetraciclinas derivado semisintético da adritetraciclina. Este composto é de baixo custo e tem propriedades farmacocinéticas frequentemente usadas em formulação. Como antibiótico funciona prevenindo o crescimento das bactérias Gram (+) e Gram (-). Utiliza-se no tratamento de infecções do foro respiratório e outras.

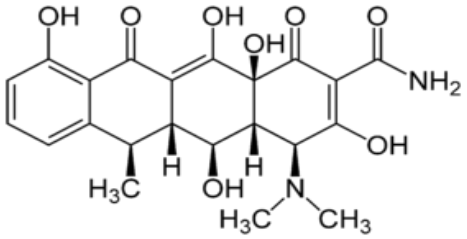


Figura 3.7. Estrutura molecular da doxiciclina.
(http://pt.wikipedia.org/wiki/Doxiciclina)

A antipirina é um antipirético largamente utilizado, de fórmula química, $C_{11}H_{12}N_2O$ e com nome IUPAC -2,3 dimetil-1-fenol-3-pirazol-5-ona- fenazona.

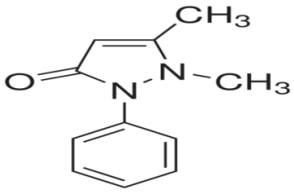


Figura 3.8. Estrutura molecular da antipirina.
(http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/FLUKA/A5882?lang=pt&region=PT.)

O acetominofeno ou paracetamol é um dos analgésicos mais utilizados em todo o mundo, com nome IUPAC *N*-(4-hidroxifenil)etanamida *N*-(4-hidroxifenil)acetamida e fórmula química, $C_8H_9NO_2$.

Até à data, o mecanismo de acção do acetomonifeno não é completamente compreendida, porém o principal mecanismo proposto é a inibição da enzima ciclo-oxígenase (COX).

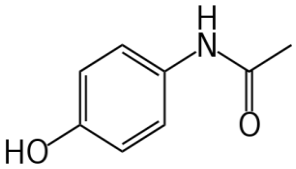


Figura 3.9. Estrutura molecular do acetominofeno.
(http://en.wikipedia.org/wiki/File:Paracetamol-skeletal.svg)

A cafeína, [1,3,7-trimetil-1H-purina-2,6(3H,7H)-dione], é um alcalóide natural, estimulante do sistema nervoso central, encontrado em plantas de café, cacau, chá, guaraná, mate e bebidas obtidas a partir delas. A grande popularidade de bebidas com cafeína, torna esta, a droga mais comum em todo o mundo.

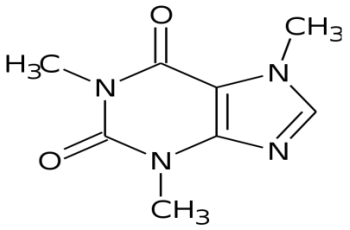


Figura 3.10. Estrutura molecular da cafeína.
(http://it.wikipedia.org/wiki/File:Caffeina_struttura.svg)

3.1.2. REAGENTES UTILIZADOS

Para além dos compostos farmacêuticos referidos atrás, todos da marca Sigma Aldrich, utilizaram-se os seguintes reagentes:

Acenafteno, $C_{12}H_{10}$, 99%, (Sigma Aldrich)

Acetonitrilo, CH_3CN, (Fluka)

Ácido fórmico, H_2CO_2, 98%, (Panreac)

Ácido ortofosfórico, H_3PO_4, 85 %, (Panreac PA-ACS-ISSO)

Ácido perclórico, $HClO_4$, 98%, (Panreac)

Ácido pirúvico, $C_3H_3O_3Na$, (Sigma Aldrich)

Ácido sulfúrico, H_2SO_4, 95-98%, (Panreac)

Água ultrapura, Mili-Q. Resistividade 10 MΩ cm.

Atrazina- desethyl, $C_8H_{14}ClN_5$, (Dr.Ehrenstorfer, GmbH)

Nitrato de cobre, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, (Panreac)

Dióxido de titânio, TiO_2, (Degussa)

Fenol, C_6H_5OH, (FluKa)

Hidróxido de sódio, NaOH, 98%, (Panreac)

Iodato de potássio, KIO_3, (Panreac)

Iodeto de potássio, KI, 99,0-100,5%, (Panreac)

Isopropanol, C_3H_8O, 98%, (Panreac)

Nitrato de Lantânio, $La(NO_3)_3.6H_2O$, (Panreac)

Metanol, CH_3OH, 99%, (Panreac)

Molibdato de amónio, $(NH_4)_2MoO_4.4H_2O$, 93,1-101,0%, (Panreac)

Nitrato de cobalto, $Co(NO_3)_2$, (Panreac)

Oxone®, $2KHSO_5.KHSO_4.K_2SO_4$, 99,9%, (Sigma Aldrich)

Percarbonato de sódio, $Na_2CO_3.3/2H_2O_2$, (Sigma Aldrich)

Peróxido de hidrogénio, H_2O_2, 30 %, (Riedel-de Haë®)

Sulfato de cobalto, $CoSO_4.7H_2O$, (Sigma Aldrich)

Sulfato de cobre, $CuSO_4$, (Panreac)

Sulfato de manganésio, $MnSO_4$, (Panreac)

Sulfato de titânio, $Ti_2(SO_4)_3$, (Panreac)

Sulfato ferroso, $FeSO_4$, (Panreac)

Tiossulfato de sódio, Na_2SO_3, 98-102%, (Panreac)

Água residual- Efluente secundário proveniente da ETAR, Alcalá de S. Juan-Madrid

Água residual- Efluente primário proveniente da ETAR de Badajoz

3.2. INSTALAÇÕES E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

De seguida, ir-se-ão apresentar e descrever os equipamentos e procedimentos executados neste trabalho, que permitiram a realização dos ensaios experimentais.

3.2.1. ENSAIOS DE FOTÓLISE (ARTIGO I, ARTIGO II, ARTIGO III, ARTIGO IV E COMUNICAÇÃO I)

Os ensaios experimentais decorreram num reactor, descontínuo, com capacidade de 1L, cujo esquema se representa na figura 3.11. Este é constituído por um bocal de saída de gases, um sistema de arrefecimento, um bocal de introdução de lâmpada de radiação UV, uma placa porosa na parte inferior que permite a entrada de gases, (ar ou oxigénio) e um local de recolha de amostras e as paredes são isoladas para evitar a libertação de radiação e/ou de calor para o exterior.

As dimensões referidas na figura 3.11 indicam: L – comprimento da lâmpada introduzida no reactor, R_0– distância do eixo central da lâmpada à superfície exterior da camisa de arrefecimento de quartzo, R_1 – distância do eixo central da lâmpada à parede do reactor e Z – distância do fundo do reactor à lâmpada.

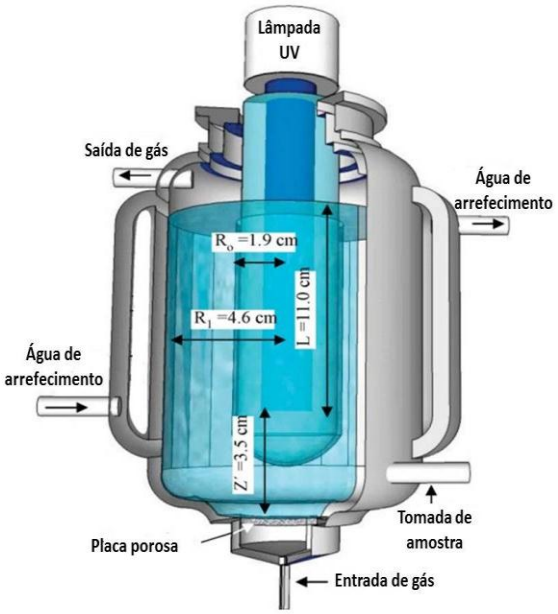


Figura 3.11. Representação esquemática do reactor utilizado nos ensaios de fotólise.

O procedimento experimental consistiu em introduzir, no reactor, um volume de 0,8 L de solução (perfeitas com água ultra pura ou água residual), os promotores de oxidação e catalisadores quando foi caso disso, (quando se adicionou TiO_2 a suspensão obtida foi previamente agitada durante 60 min. de modo a atingir-se o equilíbrio de adsorção) e em colocar a lâmpada de radiação UV (radiação UV-C (254 nm). Esta, de vapor de mercúrio de baixa pressão 15 *W HERAEUS TNN 15/32*, tem acoplado um sistema de refrigeração, em quartzo.

Fez-se circular, na camisa de arrefecimento, água proveniente de um banho termostatizado, para manter a temperatura constante, que foi de 20ºC.

As amostras foram periodicamente extraídas do reactor, a fim de serem analisados os diferentes parâmetros a monitorizar.

As amostras dos ensaios em que se estudou o efeito do promotor de radicais, Oxone® foram tratadas com tissulfato de sódio a fim de evitar a continuidade da reacção de oxidação.

Em alguns ensaios tentou-se neutralizar a acção do monopersulfato com iodeto de potássio, porém, verificou-se que a reacção, ao invés de ser inibida era acelerada. As reacções de ciclo adição do iodo aos anéis aromáticos são provavelmente a causa deste efeito (Firouzabadi *et al.*, 2009).

Um fluxo de ar ou oxigénio, (Q=40L/h), consoante os ensaios, alimentava o reactor através da placa porosa situada na sua parte inferior.

3.2.2. ENSAIOS COM OXONE®

Os ensaios efectuados com monopersulfato de potássio decorreram em dois regimes reaccionais; descontínuo e semicontínuo.

3.2.2.1. ENSAIOS COM OXONE® EFECTUADOS EM REGIME DESCONTÍNUO, (COMUNICAÇÃO II E COMUNICAÇÃO III)

Os ensaios com Oxone® realizaram-se num reactor de vidro, *Applikon* encamisado com 2,0 L de capacidade, equipado com sistema de agitação *Applikon ADI*

1032 (stirrer controller P100), controlador de temperatura e sonda de medição de pH. O esquema desta instalação experimental apresenta-se na figura 3.12:

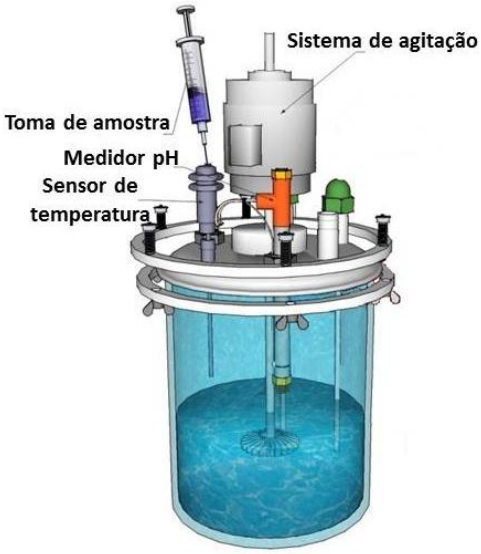


Figura 3.12. Instalação experimental para os ensaios com Oxone® em regime descontínuo.

O procedimento consistiu em carregar o reactor com 1,0 L de solução, com monopersulfato e catalisador quando foi caso disso e programar o sistema de agitação para uma velocidade de 500 rotações/min. As amostras foram retiradas ao longo do tempo a fim de serem imediatamente analisadas e o pH da solução foi, também monitorizado.

3.2.2.2. ENSAIOS COM OXONE® EFECTUADOS EM REGIME SEMICONTÍNUO, (ARTIGO V)

Com a finalidade de minimizar a decomposição deficiente associada à presença simultânea de concentrações relativamente altas de oxidante e catalisador (nos ensaios em que se estudou o seu efeito), efectuaram-se ensaios em regime semicontínuo. Assim, na mesma instalação que é representada na figura 3.12 o Oxone® foi sendo introduzido na solução a caudal constante (Q= 1,0 ml/min.), recorrendo a uma bomba peristáltica *PerKin- Elmer*. O pH da solução (quando foi mantido constante) foi controlado mediante a correspondente adição de solução de NaOH (2N), através de bomba peristáltica *PerKin-Elmer*.

3.2.3. SÍNTESE DO CATALISADOR HETEROGÉNEO, PEROVSKITA, ($LATI_{0.15}CU_{0.8}5O_3$), (COMUNICAÇÃO II)

O catalisador, perovskita, foi sintetizado de acordo com Rivas *et al.*, (2006). Assim, preparou-se uma solução de 250 ml de $La(NO_3)_3.6H_2O$, (20.6 $x10^{-3}$ M) e $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, de modo a obter-se uma relação Cu:La = 0.85 a qual foi agitada durante 1h à temperatura de 0ºC. Seguidamente, adicionou-se, lentamente, uma solução de butóxido de titânio em isopropanol de modo a obter-se a relação Ti:La=0,15. Adicionou-se, seguidamente, ácido cítrico em quantidade estequiométrica, a fim de se formarem os correspondentes complexos. Esta dispersão foi agitada durante 2h e desumidificada em excicador. O gel obtido foi, finalmente, aquecido a 110ºC, durante 24h e calcinado a 700ºC, durante 5h.

A descrição pormenorizada das propriedades deste catalisador é apresentada em Carbajo *et al.*, (2006).

3.3. MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Listam-se de seguida, as técnicas/métodos utilizadas para quantificação dos diversos parâmetros analisados nos diferentes ensaios experimentais efectuados.

3.3.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS ÓPTICOS DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

Foram feitos ensaios prévios aos ensaios de fotólise afim de calcular a intensidade de radiação, I_0, e percurso óptico da radiação, L, da lâmpada utilizada no reactor. Assim, por actinometria química com peróxido de hidrogénio (Nicole *et al.*, 1990), obteve-se um valor de I_0 de 3,27± 0,35x10^{-6} Einstein L^{-1} s^{-1} e de L de 3,2 ± 0,5 cm.

A potência radiante emitida pela lâmpada, E_o e o q_o, o fuxo de radiação incidente também foram calculados de acordo com (Nicole *et al.*, 1990; Beltrán *et al.*,1995). Os valores obtidos foram, respectivamente de 3,3x10^{-6} Einstein s^{-1} e 2,5x10^{-8} Einstein cm^{-2} s^{-1}.

3.3.2. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE EXTINÇÃO MOLAR DOS COMPOSTOS FARMACÊUTICOS

A absortividade dos compostos farmacêuticos foi calculada, através da lei de Lambert- Beer, para diferentes pHs e concentrações medindo-se a absorvância a λ= 254 nm.

3.3.3. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS FARMACÊUTICOS

A amostras, depois de recolhidas e filtradas com filtros *Milipore- HV hydrofhilic PVDF* 0,45µm, foram imediatamente analisadas. A evolução da concentração dos compostos farmacêuticos, ao longo dos processos reaccionais, foi feito por cromatografia líquida de alta resolução, (HPLC), num cromatógrafo *Agilent Technologies, série HP1100* equipado com desgaseificador, *modelo G1322A*, bomba quaternária, *modelo G1310A*, injector automático, *modelo G1313A*, detector programável de absorvância, *modelo G1314A* e sistema de tratamento de dados, *Chemstation.*

As condições operacionais, para cada ensaio foram as listadas na tabela 3.1:

Tabela 3.1. Condições operacionais, para análise em HPLC, nos diferentes ensaios efectuados.

	Compostos e misturas analisados	Coluna	λ (nm)	Fase móvil %(v/v)	Q (ml/min.)
Artigo I	Diclofenac	Kromasil 100 C18 5µl	275	Metanol/H_2O UP (70/30)	1,0
	Atrazina/Diclofenac	Kromasil 100 C18 5µl	220	Acetonitrilo/H_2O UP (40/60)	1,0
	Acenofteno/Diclofenac	Kromasil 100 C18 5µl	205	Acetonitrilo/H_2O UP (10/90)	0,5
	Fenol/Diclofenac	Kromasil 100 C18 5µl	210	Acetonitrilo/H_2O UP (15/85)	1,0
	A.Pivúvico/Diclofenac	Kromasil 100 C18 5µl	210	H_2O UP(100)	0,75
Comunicação I	Ranatidina	Kromasil 100 C18 5µl	313	Acetonitrilo/20mM (sol. K_3PO_4)	0,75
Artigo II	Metoprolol	Kromasil 100 C18 5µl	223	Acetonitrilo/H_2O UP (70/30)	0,6
Artigo III	Ácido mefenâmico	Kromasil 100 C18 5µl	280	Acetonitrilo/H_2O UP (85/15)	1,0
	Norfloxacina	Kromasil 100 C18 5µl	280	Acetonitrilo/H_2O UP (85/15)	1,0
	Doxiciclina	Kromasil 100 C18 5µl	260	Acetonitrilo/H_2O UP (85/15)	1,0
Artigos IV e V	Mistura (Acetminofeno/Cafeína/Antipirina/Doxiciclina/ Ketorolac)	Kromasil 100 C18 5µl	254	Acetonitrilo/H_2OUP+1ml H_2CO_2 (70/30)	0,6

Nos ensaios efectuados e discutidos no artigo IV, para os compostos acetominofeno, cafeína, antipirina, doxiciclina e ketorolac isoladamente utilizou-se a mesma sequência que para a mistura dos cinco compostos programando-se os tempos de análise consoante o tempo de retenção de cada um deles.

Assim, com as condições referidas na tabela 3.1., verificaram-se os seguintes tempos de retenção para cada um dos compostos e, de acordo com eles escolheram-se os tempos para a sua análise. Essa informação consta da tabela 3.2.

Tabela 3.2. Tempos de retenção para os compostos acetominofeno, cafeína, antipirina, doxiciclina e ketorolac e respectivos tempos de análise em HPLC para os ensaios efectuados neste trabalho.

	Tempo de retenção (min.)	**Tempo de análise (min.)**
Acetominofeno	7,4	15,0
Cafeína	9,4	15,0
Antipirina	19,1	25,0
Doxiciclina	40,3	65,0
Ketorolac	50,7	65,0

3.3.4. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL, (COT)

A determinação do conteúdo em carbono total, (orgânico e inorgânico), foi realizada por combustão catalítica a 720ºC, num analisador de marca *SHIMADZU*, modelo *TOC-* $V_{CS}H$, munido de um injector automático *ASI-V*.

Figura 3.13. Analisador *SHIMADZU* utilizado para determinação de COT.

3.3.5. DETERMINAÇÃO DA CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO, (CQO)

Para a determinação da carência química em oxigénio utilizou-se o método proposto por Moore *et al*., (1949), recorrendo ao *Kit*-teste *Lange LCK 314*, que é indicado para intervalo de concentrações de O_2 de 15-150 mg O_2 /L, e é constituído por cuvetes contendo os reagentes necessários para promover a degradação dos compostos orgânicos: dicromato de potássio, ácido sulfúrico, sulfato de prata (actua como catalisador) e sulfato de mercúrio (evita as interferências dos halogenetos).

A digestão das amostras foi feita num digestor *Dr. Lange LT200* e a medição, num fotómetro *Dr. Lange Lasa® 10* que proporciona directamente o valor de CQO.

Figura 3.14. Digestor e fotómetro utilizados na determinação experimental da CQO das amostras.

3.3.6. DETERMINAÇÃO DA CARÊNCIA BIOQUÍMICA DE OXIGÉNIO, (CBO_5)

A carência bioquímica de oxigénio determinou-se mediante o método manométrico, baseado no respirómetro de Warburg, (Means e Anderson, 1981). Utilizou-se o equipamento ST-OxiTop onde a variação da pressão é medida através de sensores electrónicos (Figura 3.16) O inóculo utilizado foi proveniente das lagoas de lamas activadas da ETAR de Badajoz. A incubação foi feita em incubadora *Medilow Selecte*.

Figura 3.15. Equipamento *St-OxiTop* utilizado para a determinação experimental da CBO_5.

O procedimento foi o seguinte: numa garrafa, de cor topázio e com 500 ml de capacidade, introduziu-se um volume determinado de água residual em função da CBO_5 estimada, de acordo com o indicado na tabela 3.3. Depois de se fazer a inoculação bacteriana, o sistema foi fechado hermeticamente, sujeito a agitação magnética durante 5 dias a 20 ºC e colocado na obscuridade para evitar o desenvolvimento algal.

Durante o ensaio, as bactérias consomem o oxigénio dissolvido na água para oxidar a matéria orgânica presente, libertando dióxido de carbono. Este é eliminado do meio, mediante absorção em hidróxido de sódio, o qual foi adicionado no início do ensaio num receptáculo próprio para o efeito. O consumo de oxigénio da água faz com que se dissolva o existente no ar que se encontra no interior da garrafa. Esta diminuição de gás provoca uma depressão no interior da garrafa que é medido pelo sensor electrónico de pressão.

O resultado da CBO_5 expresso em mg O_2 L^{-1} obtem-se multiplicando o valor encontrado pelo factor de correcção correspondente, fornecido pelo fabricante.

Tabela 3.3. Relação entre a CBO_5 estimada, o volume de água residual incubada e o factor de correcção.

Intervalo de CBO_5 estimada (mg O_2L^{-1})	**Volume da amostra (mL)**	**Factor de correcção**
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43,5	50
0-4000	22,5	100

3.3.7. DETERMINAÇÃO DA ABSORVÂNCIA A λ=254 nm

A 254 nm os compostos aromáticos e em geral os insaturados, apresentam um elevado coeficiente de extinção molar e consequentemente, elevada absorvância (Traina *et al*., 1990). Assim, dada a proporcionalidade entre esta e a concentração, pode-se dizer que a medição obtida neste comprimento de onda é indicativa da quantidade total de

compostos aromáticos e insaturados existentes. O equipamento utilizado para fazer as medições foi um espectrofotómetro *Thermo Spectronic Hélios α*, com célula de quartzo e percurso óptico de 1 cm.

3.3.8. DETERMINAÇÃO DO pH

O pH das soluções foi medido com o potenciómetro *Crison 507*.

3.3.9. DETERMINAÇÃO DA TUBIDEZ

A turbidez das águas residuais utilizadas foi medida com turbídimetro *Neurtek*.

3.3.10. DETERMINAÇÃO DOS SÓLIDOS TOTAIS

Os sólidos totais foram medidos utilizando o método indicado em Standart Methods, (1995). A amostra foi filtrada em filtros de microfibra de vidro *Whatman 943-AH* e o resíduo retido no filtro seco a 105 ºC até peso constante.

A concentração de sólidos em suspensão, em mg/L, foi calculada através da seguinte expressão:

$$\mathrm{mg/L} = \frac{(\mathrm{A} - \mathrm{B})}{\mathrm{V}} \mathrm{x}1000 \qquad (3.1)$$

onde:

A – peso da cápsula + filtro+ resíduo seco, mg

B – peso da cápsula + filtro, mg

V – volume da amostra, ml

3.3.11. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2, DE OXONE® E PERCARBONATO DE SÓDIO

A determinação da concentração dos compostos H_2O_2, Oxone® e percarbonato de sódio para os diferentes ensaios experimentais foi feita por iodometria. Este método

(A.O.A.C, 1984), consiste em adicionar sobre a amostra, um excesso de iodeto que é titulado com uma solução de tiossulfato de sódio. Assim, tomaram-se 5 ml de amostra, adicionaram-se 10 ml de H_2SO_4, 2,0 N, 25 ml de KI (20g/L) e umas gotas de solução saturada de molibdato de amónio, que actua como catalisador.

A reacção que ocorre, para o peróxido de hidrogénio e percarbonato de sódio, é a seguinte*:*

$$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O \qquad (3.2)$$

Para o Oxone®*:*

$$HSO_5^- + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + H_2O + HSO_4^- \qquad (3.3)$$

Em seguida, titula-se com tiossulfato de sódio, previamente aferido com KIO_3:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (3.4)$$

e a concentração pretendida é obtida através de:

$$C = \frac{V_{S_2O_3^{2-}} \text{ x } C_{S_2O_3^{2-}}}{2V_{amostra}} \qquad (3.5)$$

3.4. BIBLIOGRAFIA

A.O.A.C. Officials methods of analysis. Association of Official Analytical Chemists. Washington. D.C., USA. (1984).

Beltrán, F.J., González, M., F.J., Rivas, Jaramillo, J. "Application of photochemical reactor models to UV irradiation of trichloroethylene in water". *Chemosphere* **31:** 2873-2885 (1995).

Carbajo, M., Beltrán, F.J., Medina, F., Gimeno, O., Rivas, F.J. "Catalytic ozonation of phenolic compounds: The case of gallic acid". *Applied Catalysis B: Environmental* **67:** 177-186 (2006).

Firouzabadi, H., Iranpoor, N., Kazemi, S. "Direct halogenation of organic compounds with halides using oxone in water - A green protocol". *Canadian Journal of Chemistry* **87:** 1675-1681 (2009).

http://en.wikipedia.org/wiki/File:Ketorolac.png. Acedido a 15/05/12.

http://en.wikipedia.org/wiki/File:Paracetamol-skeletal.svg. Acedido a 15/05/12.

http://en.wikipedia.org/wiki/Metoprolol. Acedido a 15/05/12.

http://en.wikipedia.org/wiki/Norfloxacin. Acedido a 15/05/12.

http://pt.wikipedia.org/wiki/Doxiciclina. Acedido a 15/05/12.

http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Diclofenac.svg. Acedido a 15/05/12.

http://pt.wikipedia.org/wiki/Ranitidina. Acedido a 15/05/12.

http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/FLUKA/A5882?lang=pt&region=PT. Acedido a15/05/12.

http:/pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Mefenamic_acid_Structural_Formulae_V.1.svg. Acedido a 15/05/12.

http://it.wikipedia.org/wiki/File:Caffeina_struttura.svg. Acedido a 15/05/12.

Means, J.L., Anderson, S.J. "Comparison of five different methods for measuring biodegradability in aqueous environments". *Water, Air and Soil Pollution* **16:** 301-315 (1981).

Moore, W.A., Kroner, R.C., Ruchhof, C.C. "Dicromate reflux method for the determination of oxygn demand". *Analytical Chemisry* **21:** 953-957 (1949).

Nicole, I., De Last, J., Doré, M., Duguet, J.P., Bonnel, C. "Utilization du rayonnementt ultraviolet dans le treatment des aux. Measures du flux photonique par actinomtric chimique an peroxide d'hydrogene". *Water Research* **24:** 157-168 (1990).

Rivas, F.J. M. Carbajo, M., Beltrán, F.J., Acedo, B., Gimeno, O. "Perovskite catalytic ozonation of pyruvic acid in water: Operating conditions influence and kinetics". *Applied Catalysis B: Environmental* **62:** 93-103 (2006).

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19 th Edition. American Public Health Association, New York (1995).

Traina, S.J., Novak,J., Smeck, N.E. "An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids". *Journal of Environmental Quality* **19:** 151-153 (1990).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El término disruptor endocrino –tomado del inglés -*endocrine disruptor chemical (EDCs)*- define un conjunto diverso y heterogéneo de compuestos químicos capaces de alterar el equilibrio hormonal. Los disruptores endocrinos se liberan al medio ambiente como resultado de diferentes procesos de fabricación y de la utilización de ciertos productos de consumo. El medio acuático se ha mostrado como uno de los más sensibles a su presencia. Los disruptores endocrinos provocan diversos efectos sobre los organismos entre los que se encuentran malformaciones, cambios en la conducta sexual y esterilidad. La presencia de EDCs en las aguas destinadas para consumo y en aguas residuales requiere una revisión de las condiciones de depuración necesarias para su eliminación. Entre estos EDCs del sistema endocrino se encuentra una gran mayoría de compuestos farmacéuticos (Basile *et al.*, 2011).

El empleo de sustancias que actúan como disruptores endocrinos en numerosos procesos industriales y en aplicaciones y productos domésticos ha llevado durante las últimas décadas a su dispersión en el medio ambiente, siendo el medio acuático uno de los que se ha mostrado más sensible a la contaminación y a la alteración de organismos y sistemas por estos compuestos (Bell *et al.*, 2011).

Los mecanismos de actuación de los disruptores endocrinos estudiados hasta la fecha incluyen la mimetización de hormonas y el antagonismo a la acción de las mismas.

La presencia de estos compuestos en el medio acuático hace necesaria la toma de medidas de tratamiento adecuadas, tanto de las aguas destinadas a consumo como de las aguas residuales que puedan tener como destino final el medio acuático.

Las estaciones depuradoras de aguas residuales permiten reducir en mayor o menor medida, dependiendo de su configuración, la concentración de disruptores endocrinos. Los mecanismos que permiten la separación son diversos. Un primer mecanismo de separación se debe a la naturaleza hidrofóbica de algunos EDCs, lo que favorece su adsorción a las partículas y su concentración en los fangos. Esto da lugar por otra parte a fangos y aguas de deshidratación de fangos con concentraciones relativamente elevadas de disruptores endocrinos. Un segundo mecanismo de eliminación es la degradación y transformación en los procesos biológicos de depuración, estando

influidos los rendimientos de eliminación por diversos factores como son la edad del fango, la temperatura del agua, la alternancia entre condiciones anaeróbicas, anóxicas y aerobias, etc (Leroy *et al.*, 2008).

Los tratamientos químicos convencionales como la coagulación y la floculación tienen bajos rendimientos y no son apropiados en general para eliminar disruptores endocrinos del agua. Sin embargo, otros tipos de tratamiento como la oxidación con cloro y ozono, la fotólisis con radiación UV o el proceso Fenton pueden eliminar de manera efectiva este tipo de compuestos. Los tratamientos de oxidación avanzada muestran un potencial importante para la destrucción de estos contaminantes, aunque su grado de implantación es aún bajo (Liu *et al.*, 2009).

Este proyecto trata de poner de manifiesto la idoneidad de sistemas de oxidación basados en la radiación ultravioleta para la eliminación de compuestos farmacéuticos. Así mismo se han realizado algunos ensayos con tratamientos basados en el uso de peróxidos inorgánicos en presencia o ausencia de catalizadores homogéneos.

En el proyecto de tesis se ha considerado la posibilidad de tratar una gama de EDCs modelo que abarcase varias familias de compuestos farmacéuticos. Así pues en este estudio se han tratado las siguientes sustancias tipo:

– Antiinflamatorios no esteroideos: diclofenaco, ácido mefenámico y ketorolac,

– β bloqueador: metoprolol,

– Antagonista H_2: ranitidina,

– Analgésicos: antipirina y acetaminofeno,

– Antibióticos: doxiciclina (tetraciclina) y norfloxacín (quinolona).

En algunos ensayos se utilizó, también la cafeína, visto ser considerada un indicador de consumo.

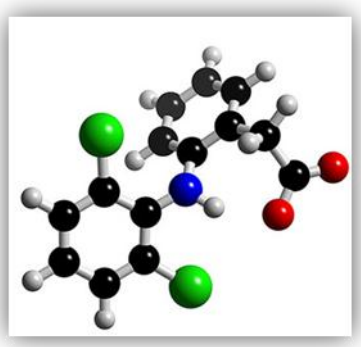
En un principio se ha abordado el estudio de compuestos de forma individual para hacer una aproximación al comportamiento de diferentes estructuras químicas sometidas a la acción de la radiación ultravioleta. Posteriormente los sistemas estudiados contemplaron el tratamiento de mezclas de EDCs en agua ultrapura y finalmente se han realizado ensayos de fotodegradación de compuestos disueltos en un efluente secundario.

En una última etapa, se ha empleado el monopersulfato potásico como alternativa oxidante en el tratamiento de aguas.

ARTÍCULO I

"Influence of oxygen and free radicals promoters on the UV-254 nm photolysis of diclofenac"

4.1. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN DE DICLOFENACO



En una primera etapa se eligió el diclofenaco como compuesto modelo en la aplicación de procesos basados en el uso de radiación ultravioleta. El diclofenaco (también conocido como diclofenaco) es un medicamento inhibidor relativamente no selectivo de la ciclooxigenasa y miembro de la familia de los antiinflamatorios no esteroideos indicado para reducir inflamaciones y como analgésico. El diclofenaco ha sido detectado en diversos efluentes secundarios, (Pal *et al.*, 2010; Deblonde *et al*., 2011; Andreozzi *et al.*, 2003; Gebhardt *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2007), en aguas superficiales, (Pal *et al.*, 2010; Kosjek *et al.*, 2005; Vulliet *et al.*, 2011) e inclusivamente en aguas subterráneas (Vulliet *et al.*, 2011) y de consumo (Jones *et al.*, 2005). Los efectos adversos que produce en los seres vivos están bien descritos también en bibliografía (Santos et al., 2010) y (Zang et al., 2008). La ecotoxicidad del diclofenaco es relativamente baja y los efectos agudos son improbables en los niveles presentes, pero se ha demostrado que en combinación con otros productos farmacéuticos, el efecto toxico puede ser considerablemente aumentado (Malato, 2008).

Los riesgos para el medio acuático pasan por inducir efectos crónicos de toxicidade que se repercuten en la disminución de la capacidad reproductiva de los organismos (Carlsson et al., 2006). Se destaca el ejemplo mediático de la disminución de, prácticamente 95%, en la India y del 90% en Pakistán de buitres que se alimentaron de animales muertos que habían sido tratados previamente con diclofenaco (http://e360.yale.edu/content/feature.msp?id=2263.).

4.1.1. PARÁMETROS FOTOQUÍMICOS DE LA INSTALACIÓN

En primera instancia se realizaron una serie de ensayos para obtener los parámetros fotoquímicos fundamentales de la instalación utilizada y que son imprescindibles para el posterior estudio cinético de los compuestos modelo. En estos experimentos se utilizó peróxido de hidrógeno como actinómetro.

Para soluciones diluidas, en reactor de mezcla perfecta y en régimen discontinuo se puede recurrir a la ley de Lambert-Beer (Zepp 1978; Nicole *et al.*, 1990).

Aplicando la ley de Lambert-Beer, la absorbancia de una disolución viene dada por la ecuación:

$$\text{Absorbancia} = \log\left(\frac{\mathrm{It}}{\mathrm{Io}}\right) = \mathrm{L}\sum_{\mathrm{j}} \varepsilon_{\mathrm{j}}\mathrm{C_J} \qquad (4.1)$$

Donde I_o es la radiación incidente e I_t la transmitida, L es el camino óptico, ε_j el coeficiente de extinción molar y C_j la concentración molar de cualquier especie j que absorba radiación.

Si se despeja I_t de esta ecuación y se sustituye en la que expresa la intensidad de radiación de una determinada longitud de onda que es absorbida por las sustancias presentes en una disolución acuosa:

$$\mathrm{I_a} = \mathrm{I_0} - \mathrm{I_t} \qquad (4.2)$$

Se obtiene:

$$\mathrm{I_a} = \mathrm{I_0}\left[1 - \exp\left(-2{,}303\ \mathrm{L}\sum_{\mathrm{j}} \varepsilon_{\mathrm{j}}\mathrm{C_J}\right)\right] \qquad (4.3)$$

Pero si se tiene una disolución con diferentes especies disueltas, la intensidad de radiación absorbida por una especie n, será una fracción F_n, de la intensidad total que se absorbe y viene representada por $I_{a,n}$.

$$\mathbf{I_{a,n} = F_n I_a = \left(\varepsilon_n C_n \Big/ \sum_j \varepsilon_j C_J\right) I_0 \left[1 - \exp\left(-2{,}303\ L \sum_j \varepsilon_j C_J\right)\right]} \qquad (4.4)$$

Se puede relacionar $I_{a,n}$ con la velocidad de reacción de la especie *n*, mediante la siguiente ecuación de carácter semiempírico (Beltran *et al.*, 1995-a):

$$-\frac{dC_n}{dt} = \phi_n(\varepsilon_n C_n / \sum_j \varepsilon_j C_J)\, I_0 \left[1 - \exp\left(-2{,}303\, L \sum_j \varepsilon_j C_J\right)\right] \qquad (4.5)$$

donde ϕ_n es el rendimiento cuántico correspondiente a la especie *n.*

Para el peróxido de hidrógeno:

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = \phi_{H_2O_2} I_0 \left[1 - \exp\left(-2{,}303\, L \varepsilon_{H_2O_2} C_{H_2O_2}\right)\right] \qquad (4.6)$$

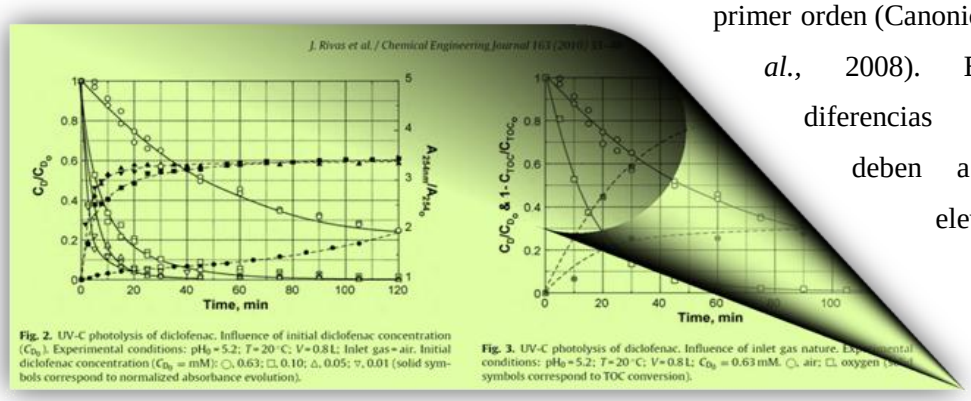
Donde $\phi_{H_2O_2}$= 1.0, es el rendimiento cuántico del peróxido a 254 nm, $\varepsilon_{H_2O_2}$, es el coeficiente de extinción molar (19 M^{-1} cm^{-1}), I_o es el flujo fotónico por unidad de volumen, L es el camino óptico y $C_{H_2O_2}$ es la concentración de peróxido de hidrógeno.

Diferentes aproximaciones de la ecuación *(4.6)* dieron lugar a valores de I_o = 3.27 $\pm$ 0.35 x 10^{-6} Einstein L^{-1} s^{-1} y L = 3.2 $\pm$ 0.5 cm.

4.1.2. FOTOLISIS DE DICLOFENACO

4.1.2.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE DICLOFENACO

Experimentos previos de fotooxidación realizados a diferente concentración inicial de diclofenaco mostraron una cinética distinta a la comúnmente aceptada de primer orden (Canonica *et al.*, 2008). Estas diferencias se deben a la elevada



absorbancia de las disoluciones de diclofenaco utilizadas y al inesperado aumento de esta conforme el proceso de fotolisis transcurría.

4.1.2.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO

Por otro lado, también se observó la gran influencia en la eficacia del proceso para experimentos llevados a cabo en presencia o ausencia de soluciones saturadas de oxígeno. La fotosensitización de la molécula de oxígeno por parte de moléculas excitadas de diclofenaco podría explicar los resultados experimentales obtenidos (Fasnacht e Blough., 2003; Lee *et al.*, 2005).

4.1.2.3. DETERMINACIÓN DE RENDIMIENTOS CUÁNTICOS

La aplicación de una ecuación similar a la *(4.6)* en este caso para la desaparición de diclofenaco dio lugar a la obtención del rendimiento cuántico tanto en soluciones saturadas de oxígeno como en presencia de aire.

Los resultados mostraron un elevado valor de este parámetro que explica su alta fotorreactividad en solución acuosa, Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Rendimientos cuánticos obtenidos.

Gas de entrada	C_{DFC0} (mM)	ϕ_{DFC} (mol.Einstein^{-1})
Aire	0,01	0,081
Aire	0,01	0,075
Aire	0,05	0,098
Aire	0,05	0,095
Aire	0,10	0,089
Aire	0,10	0,0102
Aire	0,63	0,047
Aire	0,63	0,066
Aire	0,63	0,052
Oxigeno	0,20	0,172
Oxigeno	0,20	0,151
Oxigeno	0,20	0,165

4.1.3. FOTOLISIS DE DICLOFENACO EN PRESENCIA DE PROMOTORES

En un intento por mejorar los niveles de mineralización obtenidos en la fotodegradación, se decidió hacer uso de tres conocidos promotores de radicales libres, el monopersulfato potásico, el percarbonato y el peróxido de hidrógeno. Los resultados

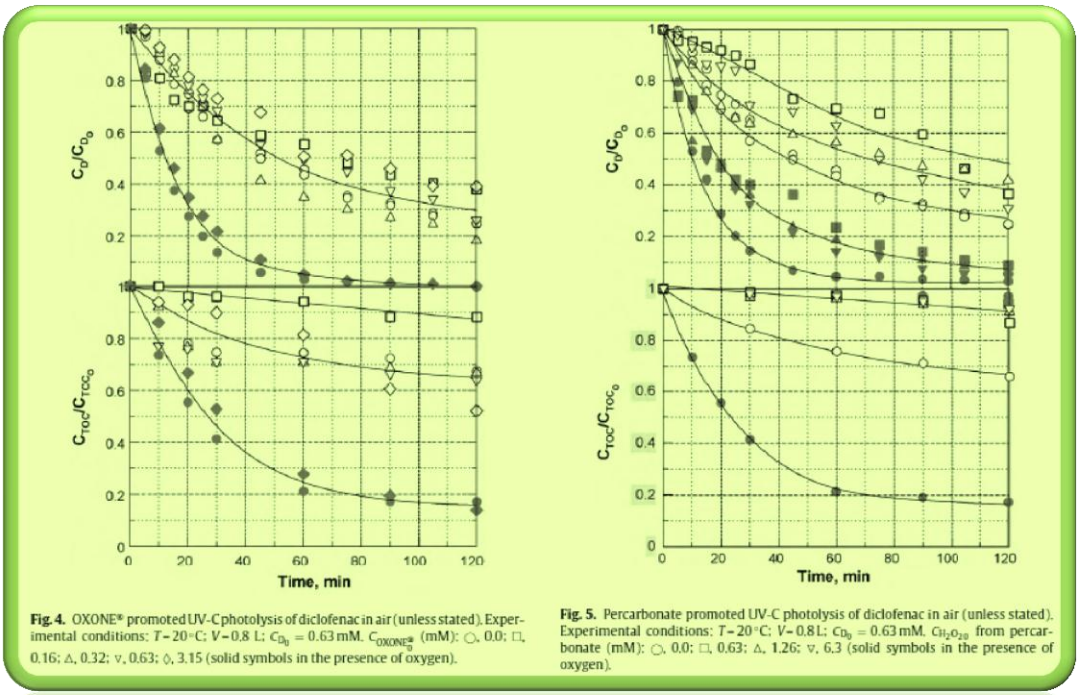


Fig. 4. OXONE® promoted UV-C photolysis of diclofenac in air (unless stated). Experimental conditions: $T = 20°C$; $V = 0.8$ L; $C_{D_0} = 0.63$ mM. $C_{OXONE^{\circledR}_0}$ (mM): ○, 0.0; □, 0.16; △, 0.32; ▽, 0.63; ◇, 3.15 (solid symbols in the presence of oxygen).

Fig. 5. Percarbonate promoted UV-C photolysis of diclofenac in air (unless stated). Experimental conditions: $T = 20°C$; $V = 0.8$ L; $C_{D_0} = 0.63$ mM. $C_{H_2O_{20}}$ from percarbonate (mM): ○, 0.0; □, 0.63; △, 1.26; ▽, 6.3 (solid symbols in the presence of oxygen).

encontrados fueron similares independientemente del promotor añadido. En todos los casos se obtuvieron eficacias de eliminación inferiores a las experimentadas con la aplicación de radiación sola. Debido a la alta fotorreactividad del diclofenaco, parece ser que la presencia de promotores radicalarios en vez de mejorar el proceso mediante generación de radicales hace que se produzca un fenómeno de competencia por la radiación predominando este último efecto sobre el carácter positivo que la alta reactividad de los radicales pudiera tener (figuras 4,5 y 6).

.

Chemical Engineering Journal 163 (2010) 35–40

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Influence of oxygen and free radicals promoters on the UV-254 nm photolysis of diclofenac

Javier Rivas *, Olga Gimeno, Teresa Borralho, Fernando Beltrán

Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 15 March 2010
Received in revised form 6 July 2010
Accepted 12 July 2010

Keywords:
Diclofenac
Photolysis
Quantum yield
Peroxides

ABSTRACT

Diclofenac has been irradiated under UV-C light at 254 nm. The effect of some operating variables has been investigated. The kinetics of the process has been analysed by means of the corresponding quantum yield. The presence of free radical promoters has also been considered.

Diclofenac initial concentration plays an important role in its conversion profile. First order kinetics is ruled out under the applied experimental conditions. The process efficiency is significantly enhanced if oxygen is bubbled instead of air. Diclofenac quantum yield values in the range ≈0.1–0.3 mol Einstein^{-1} were obtained depending on the operating conditions used (air or oxygen) and the kinetic methodology followed. The mineralization level achieved also increased from 30 to 80% when oxygen was sparged instead of air. The presence of free radicals promoters did not improve the diclofenac removal efficiency.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of ultraviolet light radiation is a well established technology in drinking water facilities. UV-C radiation is an effective technology in drinking water treatment, achieving high cleaning levels at low UV fluence dosages [1]. Additionally, in some cases, this process can also be contemplated as a suitable route of pollutants elimination. Amongst other premises, photolytic processes can be considered when contaminants absorb radiation and their quantum yields are acceptably high. If this is not the case, UV radiation can be combined with some substances to enhance the efficiency of the overall process. Sensitizers are substances capable of absorbing light leading to excited states. Excited molecules can react thereafter with target compounds to initiate the photolytic process. Similarly to sensitizers, other species (i.e. peroxides) can undergo photolysis to generate free radicals in solution. Free radicals are powerful oxidants able to non-selectively react with a wide range of contaminants, regardless of the photolytic properties of target pollutants or the transparency of the aqueous matrix. Inorganic peroxides have extensively been used/tested when dealing with alternative water treatment technologies. Hence, hydrogen peroxide in combination with UV-C radiation leads to formation of two hydroxyl radicals [2] according to:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,HO^{\bullet} \quad (1)$$

Other peroxides that can also be used in a similar way are percarbonate and monopersulfate. These peroxides have not normally been used in water treatment technologies, although some recent works have used their potential oxidising power [3–6]. OXONE® is the commercialized form of potassium monopersulfate. OXONE® is a triple potassium salt whose active ingredient is the peroxymonosulfate, commonly known as monopersulfate. Activation of the peroxymonopersulfate molecule under UV radiation or temperature proceeds by scission of the peroxy bond according to [7]:

$$HOOSO_3^- \xrightarrow{\text{Temperature},\, h\nu} HO^{\bullet} + SO_4^{-\bullet} \quad (2)$$

Both hydroxyl and sulfate radicals are powerful oxidants capable of destroying organic and inorganic compounds [8].

Percarbonate is a carbonate perhydrate: $2Na_2CO_3{\cdot}3H_2O_2$. Sodium percarbonate is a source of highly concentrated hydrogen peroxide with the advantage of stability and easiness of transportation if compared to solutions of concentrated H_2O_2. In aqueous systems, the combination UV-C/Percarbonate is expected to show a similar behaviour as the combination UV-C/H_2O_2 with some differences. For instance, use of percarbonate involves the presence of carbonates in the reaction media. Carbonates react with hydroxyl radicals to form carbonate radicals according to:

$$HCO_3^- + HO^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}CO_3^- + H_2O, \quad k = 8.5 \times 10^6\ M^{-1}\,s^{-1} \quad (3)$$

$$CO_3^{2-} + HO^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}CO_3^- + OH^-, \quad k = 4.2 \times 10^8\ M^{-1}\,s^{-1} \quad (4)$$

* Corresponding author. Tel.: +34 924 289385; fax: +34 924 289385.
E-mail address: fjrivas@unex.es (J. Rivas).

1385-8947/$ – see front matter © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.cej.2010.07.027

Carbonate radicals can also attack hydrogen peroxide:

$$^{\bullet}CO_3^- + H_2O_2 \rightarrow HCO_3^- + HO_2^{\bullet}, \quad k = 4.3 \times 10^5\ M^{-1}\ s^{-1} \tag{5}$$

$$^{\bullet}CO_3^- + HO_2^- \rightarrow CO_3^{2-} + HO_2^{\bullet}, \quad k = 5.6 \times 10^7\ M^{-1}\ s^{-1} \tag{6}$$

The hydroperoxyl radical, $HO_2^{\bullet}$, is more selective than $HO^{\bullet}$, presenting, therefore, a lower reactivity. In this case carbonates are considered as scavengers of hydroxyl radicals. Alternatively, carbonate radicals might react with organic pollutants [9] contributing to the efficiency of water treatment. The use of low pH (i.e. acidic wastewaters) could be a solution of carbonate scavenging effect because of the formation and stripping of carbon dioxide.

Additionally, a slight change in reactivity in aqueous solution might be observed and attributed to the formation of *true* percarbonates according to:

$$HCO_3^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HCO_4^- \tag{7}$$

Percarbonate behaves as an electrophile moiety, however, it is supposed that this molecule immediately decomposes under UV radiation to give the corresponding radicals:

$$HCO_4^- \xrightarrow{h\upsilon} {}^{\bullet}CO_3^- + HO^{\bullet} \tag{8}$$

In recent years, an increasing concern about the presence of pharmaceuticals in different types of waters is emerging. Special alarm is raised when dealing with sources of drinking water. Commonly, conventional treatments used in drinking water facilities are not efficient in pharmaceutical compounds removal. As a consequence, undesirable effects can appear even when these substances are present at trace levels [10]. Amongst the variety of pharmaceuticals, diclofenac has been considered in this study. This substance is a non-steroidal anti-inflammatory drug meant to reduce inflammation. Diclofenac is also used as analgesic. Its presence in surface waters has been previously reported [11,12]. UV-254 nm photolysis of diclofenac has also been reported by Canonica et al. [1] and Vogna et al. [10]. In the first work some kinetic aspects related to the process and the influence of water matrix nature was assessed, mineralization level was not monitored. In the second work, total organic carbon evolution was reported to be negligible in the photolytic process. Additionally, the system UV/H_2O_2 was also considered, although only one run was carried out. In the latter case, however, a 40% of mineralization was experienced.

This work is intended to analyse the diclofenac photolysis in terms of diclofenac removal and also in terms of TOC removal. The kinetics of the process has been studied by considering the absorbance evolution of the aqueous matrix at 254 nm. Quite often, in photolytic processes, the 254 nm absorbance of the water bulk is only considered at the beginning of the process and assumed to decrease with time. Additionally, the system UV/peroxide is also considered in greater depth.

2. Experimental

Experiments were carried out in a 1 L glass annular jacketed photochemical reactor (see Fig. 1) already described elsewhere [13]. An air or oxygen stream was continuously fed through a porous plate situated at the reactor bottom. Water pumped from a thermostatic bath circulated through the reactor jacket to ensure a constant temperature inside the reactor.

A 15 W HERAEUS low pressure mercury vapour lamp was used for experiments carried out using UV-C radiation (254 nm).

Diclofenac and the rest of organics used in this work (Aldrich) were quantified at room temperature by UV absorption at 275 nm for diclofenac and 254 nm for the rest. A high-performance liquid chromatograph (Agilent Technologies, series 1100) equipped with a Chromasil C-18 column was used. The analysis was performed in an isocratic mode (flow rate = 1.0 mL min^{-1}). The mobile phase used was a mixture of acetonitrile/water (70/30, v/v).

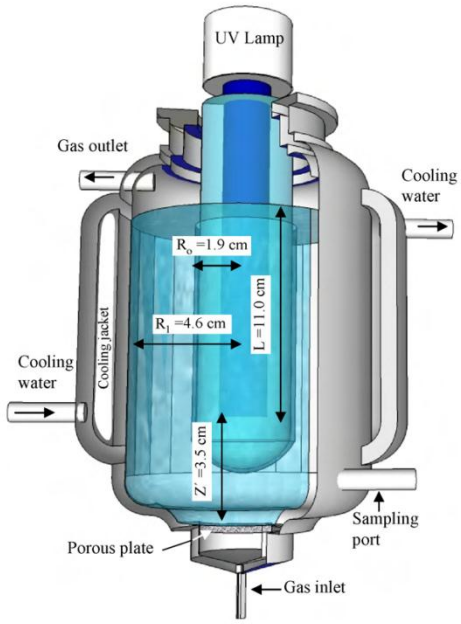


Fig. 1. Photoreactor scheme.

The total organic carbon content (TOC) of the samples was measured using a Shimazdu TOC-V_{CSH} analyser. Peroxides were iodometrically analysed. The pH of the solution was measured with a Crison 507 pH-meter. Absorbance of samples at 254 nm was monitored by a Thermo Spectronic Helios α spectrophotometer.

3. Results and discussion

3.1. Preliminary experiments. Determination of apparent radiation photon flux and optical pathlength

The first step taken in this work was the calculation of the main parameters of the photolytic equipment used. Hydrogen peroxide actinometry experiments were carried out both at high and at low concentrations [13]. From the simultaneous application of Lambert–Beer equation and mass balance to a perfectly mixed batch reactor, it follows that:

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = \varphi_{H_2O_2} I_0 [1 - \exp(-2.303 L \varepsilon_{H_2O_2} C_{H_2O_2})] \tag{9}$$

where $\varphi_{H_2O_2} = 1.0$, is the hydrogen peroxide quantum yield at 254 nm, $\varepsilon_{H_2O_2}$, is the hydrogen peroxide molar absorption coefficient (19 M^{-1} cm^{-1} at the circumneutral pH conditions used [13]), I_0 is the incident UV radiation photon flux per volume unit, L is the radiation path and $C_{H_2O_2}$ is the hydrogen peroxide concentration at time t. From (9) the following simplifications can be obtained:

If: $2.303 L \varepsilon_{H_2O_2} C_{H_2O_2} > 4.6$, then Eq. (9) simplifies to (after integration):

$$C_{H_2O_2}|_{t=t} - C_{H_2O_2}|_{t=0} = \varphi_{H_2O_2} I_0 t \tag{10}$$

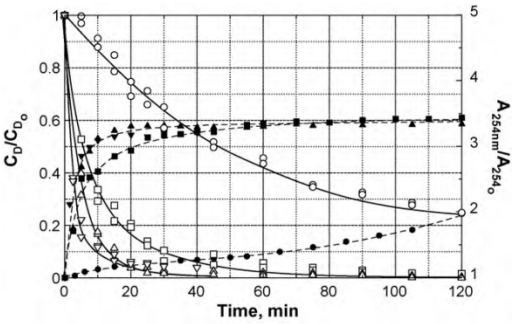


Fig. 2. UV-C photolysis of diclofenac. Influence of initial diclofenac concentration (C_{D_0}). Experimental conditions: $pH_0 = 5.2$; $T = 20\,^{\circ}C$; $V = 0.8\,L$; Inlet gas = air. Initial diclofenac concentration (C_{D_0} = mM): ○, 0.63; □, 0.10; △, 0.05; ▽, 0.01 (solid symbols correspond to normalized absorbance evolution).

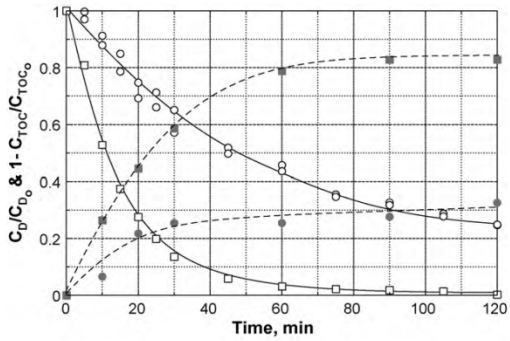


Fig. 3. UV-C photolysis of diclofenac. Influence of inlet gas nature. Experimental conditions: $pH_0 = 5.2$; $T = 20\,^{\circ}C$; $V = 0.8\,L$; $C_{D_0} = 0.63\,mM$. ○, air; □, oxygen (solid symbols correspond to TOC conversion).

If: $2.303L\varepsilon_{H_2O_2}C_{H_2O_2} < 0.1$, then Eq. (9) simplifies to (after integration):

$$\ln\frac{C_{H_2O_2}|_{t=0}}{C_{H_2O_2}|_{t=t}} = 2.303L\varepsilon_{H_2O_2}\varphi_{H_2O_2}I_0t \quad (11)$$

Experiments conducted in triplicate (two in air saturated solutions and the third in an oxygen saturated solution) in the presence of 5.5×10^{-2} M of initial H_2O_2 concentration allowed for the application of Eq. (10). A plot of hydrogen peroxide concentration versus time led to a straight line ($R^2 > 0.99$) with slope $\varphi_{H_2O_2}I_0$. The photon flux value obtained from the slope was $3.27 \pm 0.35 \times 10^{-6}$ Einstein L^{-1} s^{-1}. Additionally, three more experiments (two in air saturated solutions and the third in an oxygen saturated solution) were carried out in the presence of 1.0×10^{-3} M of initial H_2O_2 concentration. A plot of the natural logarithm of H_2O_2 concentration versus time led to a straight line ($R^2 > 0.99$). From the slope of the straight line and the value of I_0 previously obtained, L was calculated as 3.2 ± 0.5 cm.

At this point it should be stated that light photon flux and path-length can be influenced by the presence of air/oxygen bubbles, however, since the actinometry experiments have been carried out under similar conditions as diclofenac photolysis, the values obtained for I_0 and L can be applied to diclofenac phototransformation, even in the case that calculated I_0 and L are not the true values.

3.2. Diclofenac photolysis

3.2.1. Influence of initial diclofenac concentration

The photolysis of diclofenac was firstly carried out in air saturated solutions by modifying the initial concentration of the parent compound. Fig. 2 shows the normalized evolution of the pharmaceutical compound as a function of time. From this figure it is observed that the photolysis of diclofenac does not obey a first order kinetic law because: (1) Conversion–time curves do depend on initial diclofenac concentration and (2) a plot of the natural logarithm for the normalized diclofenac concentration (not shown) does not strictly follow a straight line. A deeper analysis of the curves reveals that the initial diclofenac removal rate is independent of the initial concentration of the parent compound (initial rate values are calculated after differentiating a mathematical expression which is obtained from the fitting of the experimental points). Hence, values of 9.5, 10.9, 10.7, 9.13, 9.0 and 9.79×10^{-6} M min^{-1} have been obtained for experiments conducted in the diclofenac concentration interval 6.3×10^{-4} to 5.0×10^{-5} M. By considering that the molar absorption coefficient of diclofenac (ε_D) at 254 nm is $4972 \pm 243\,M^{-1}\,cm^{-1}$ (similar to 4260 ± 130 given by Canonica et al. [1]), it follows that the term $2.303L\varepsilon_D C_D$ is relatively high for the diclofenac concentration interval given above. Accordingly, a zero order equation similar to (10) applies for the initial photolysis of diclofenac. However, the experiment conducted with $C_{D_0} = 1 \times 10^{-5}$ M leads to a value of $2.303L\varepsilon_D C_D = 0.36$, i.e. zero order kinetics cannot be assumed. At these conditions the initial diclofenac removal rate differs by a factor of twofold decrease from the values given previously for runs conducted with diclofenac initial concentration above 5.0×10^{-5} M.

3.2.2. Influence of oxygen

Photolysis experiments of diclofenac aqueous solutions were conducted under an oxygen stream of $40\,L\,h^{-1}$. The results are displayed in Fig. 3. From this figure it is observed the significant effect that oxygen exerts on the process efficiency. Accordingly, diclofenac half-life is reduced from 45 min in the presence of air to roughly 10 min when the solution is bubbled with oxygen. Moreover, the mineralization level obtained is also considerably improved. In this case, bubbling oxygen increases the total oxidation of diclofenac from a scarce 30% (in air saturated solutions) up to a value >80%. The beneficial effect of oxygen has also been reported previously by other authors [14]. The influence of oxygen in photolytic processes can be attributed to different routes [15]. For instance, the excited triplet state of diclofenac can transfer its energy to oxygen or alternatively an electron leading to the formation of the superoxide radical and the radical cation of diclofenac. Photosensitization of oxygen by diclofenac has been reported in the literature previously [16].

3.2.3. Quantum yield determination

3.2.3.1. Air saturated solutions. The diclofenac quantum yield in photolytic experiments was calculated by numerical integration of Eq. (12):

$$-\frac{dC_D}{dt} = \varphi_D\frac{\varepsilon_D C_D}{\sum_i \varepsilon_i C_i}I_0\left[1 - \exp\left(-2.303L\sum_i \varepsilon_i C_i\right)\right] \quad (12)$$

where φ_D is the diclofenac quantum yield at 254 nm, ε_D is the diclofenac molar absorption coefficient and $\sum_i \varepsilon_i C_i$ accounts for the absorption of UV light of all the species present in solution. The latter term was monitored along the experiments (see Fig. 2) and fitted to a mathematical expression $A_{254}(t)$.

From (12), the only adjustable parameter was φ_D. Error values estimated as the squared differences between experimental

Table 1
Diclofenac quantum yield determination by numerical integration of Eq. (12).

Inlet gas	C_{D_0} (mM)	φ_D (mol Einstein^{-1})	[a]R^2
Air	0.01	0.081	0.98
Air	0.01	0.075	0.99
Air	0.05	0.098	0.97
Air	0.05	0.095	0.97
Air	0.10	0.089	0.98
Air	0.10	0.102	0.98
Air	0.63	0.047	0.99
Air	0.63	0.066	0.99
Air	0.63	0.052	0.99
Oxygen	0.20	0.172	0.99
Oxygen	0.20	0.151	0.98
Oxygen	0.20	0.165	0.99

[a] Correlation coefficient from the plot $C_{D_{exp}}$ vs. $C_{D_{model}}$.

diclofenac concentration and model calculations

$$\text{Error} = \sum \left(C_{D_{exp}} - C_{D_{model}}\right)^2 \quad (13)$$

were minimized using the EXCEL add-in Solver. Fitted φ_D values are shown in Table 1.

From Table 1 it is noticed an acceptable concordance in values for experiments conducted in the initial diclofenac interval $1–10 \times 10^{-5}$ M. However, experiments conducted with the highest diclofenac concentration led to φ_D values significantly lower (twofold decrease). The reason for the latter anomalous result relies on the deviation of the Lambert–Beer law of the diclofenac solution, i.e. the initial absorbance of the solution was around 3 units cm^{-1} well above the recommended values of linear relationship between absorbance and concentration for the used apparatus. By only considering the first 6 runs in Table 1, the value of φ_D is 0.088 ± 0.010 mol Einstein^{-1}. Comparison to φ_D values given in the literature [1] (of the order of 0.27 mol Einstein^{-1}) results in considerable lower quantum yields obtained in this work. The photoreactor used in Ref. [1] was quite different to the experimental setup used in this work, as a consequence, direct comparison of values should be taken with caution.

In any case, it is worth to highlight that in this investigation absorbance increases as the reaction progresses. For instance, as an average, A_{254} raises up to 3.3 times from its initial value. As a consequence, the hypothesis of low optical density used in many photolysis related works may not be fulfilled along the whole reaction period and, as a consequence, the simplification considered (similar to Eq. (11) in this study) cannot be applied. As inferred from Fig. 2, first order kinetics does not apply in diclofenac concentration so apparent pseudo first order rate does not seem to be a suitable option to calculate the quantum yield.

In an attempt to confirm the previous results, a second endeavour to calculate φ_D was carried out using competitive photolysis experiments. Therefore, when two substances are present in solution it follows that:

$$\frac{dC_D}{dC_{Ref}} = \frac{\varphi_D}{\varphi_{Ref}} \frac{\varepsilon_D C_D}{\varepsilon_{Ref} C_{Ref}} \Rightarrow \ln \frac{C_D}{C_{D_0}} = \frac{\varphi_D \varepsilon_D}{\varphi_{Ref} \varepsilon_{Ref}} \ln \frac{C_{Ref}}{C_{Ref_0}} \quad (14)$$

where the subindex "Ref" stands for a reference compound.

Phenol, acenaphthene, pyruvic acid and atrazine were used as reference substances. Obviously, calculated φ_D values were dependent on the accuracy of photolytic parameters considered for the reference compounds. For instance, different values can be found for phenol quantum yield [17,18]. Additionally, in some cases (i.e. pyruvic acid) differences in photolytic reactivity between reference substance and diclofenac led to a high uncertainty in the calculated quantum yield.

From competitive experiments with phenol [17] (φ_{Ph} = 0.05 mol Einstein^{-1}, ε_{Ph} = 516 M^{-1} cm^{-1}), acenaphthene [13] (φ_{Ac} = 0.0055 mol Einstein^{-1}, ε_{Ac} = 1333 M^{-1} cm^{-1}), pyruvic [19] (φ_{Py} = 0.038 mol Einstein^{-1}, ε_{Py} = 87 M^{-1} cm^{-1}) and atrazine [20] (φ_{At} = 0.05 mol Einstein^{-1}, ε_{At} = 2486 M^{-1} cm^{-1}) the following φ_D values were obtained 0.114, 0.080, 0.100 and 0.090 mol Einstein^{-1}, respectively (Table 2). No error is given for the previous values since errors associated to reference parameters are not reported.

Table 2
Diclofenac quantum yield determination by competitive runs Eq. (14).

Inlet gas	Reference	φ_D (mol Einstein^{-1})	[a]R^2
Air	Phenol	0.114	0.96
Air	Acenaphthene	0.080	0.91
Air	Pyruvic	0.100	0.93
Air	Atrazine	0.095	0.95
Oxygen	Phenol	0.15–0.260	0.95
Oxygen	Atrazine	0.304–0.332	0.94

[a] Correlation coefficient from the plot of Eq. (14).

3.2.3.2. Oxygen saturated solutions. Eq. (12) was used to calculate the diclofenac quantum yield in the presence of oxygen. Experiments were carried out in triplicate (initial diclofenac concentration 2×10^{-4} M) and the results are shown in Table 1.

φ_D values in the range 0.15–0.17 mol Einstein^{-1} were obtained. Additionally, some competitive experiments were also conducted using phenol or atrazine (in triplicate) (Table 2). Values obtained by this method differed by a factor of two if compared to results obtained when diclofenac was photolysed in the absence of reference substances. In this way, the run completed in the presence of phenol gave a diclofenac quantum yield of 0.26 mol Einstein^{-1}. Runs completed in the presence of atrazine (varying the initial ratio diclofenac/atrazine) led to φ_D values of 0.304, 0.315 and 0.332 mol Einstein^{-1}. Differences in quantum yield values obtained by these two different approaches are difficult to explain. In these competitive experiments, if Eq. (12) is applied to diclofenac removal, calculated φ_D values are in the proximity of 0.15–0.16, confirming the values obtained in the absence of reference compounds. A plausible explanation could be the inhibiting effect of oxygen in the phototransformation of phenol and atrazine. As a consequence, the quantum yield of these two reference compounds should be lower than the values used in experiments conducted in air. However, some data from literature contradicts this hypothesis. In this sense, Alapi and Dombi [21] report a higher phenol photoreactivity in oxygen saturated solutions than in oxygen free solutions. Quenching of excited states of the reference compounds by the simultaneous presence of diclofenac and oxygen could also account for the observed effect, however, the latter hypothesis has not been tested.

3.3. Diclofenac photolysis in the presence of free radical promoters

3.3.1. Experiments with OXONE® as promoter

To assess the possibility of improving the photolytic process, a series of experiments were conducted by adding different amounts of potassium monopersulfate. Fig. 4 shows the results obtained. From Fig. 4 it is observed a general trend of no influence of monopersulfate addition regardless of the gas introduced to the reactor (air or oxygen). The effect is the consequence of the low absorption capacity of the monopersulfate molecule. Accordingly, although the calculated *apparent* quantum yield of HSO_5^- is relatively high, i.e. 2.88 mol Einstein^{-1} (standard deviation 0.23), under the conditions used in this investigation, the absorption capacity of HSO_5^- at the highest concentration was only 0.08 units cm^{-1} ($\varepsilon_{HSO_5^-}$ = 12.5 ± 0.12) compared to A_{254} for diclofenac above 3 units cm^{-1}. It has to be pointed out that a quantum yield above one is not accept-

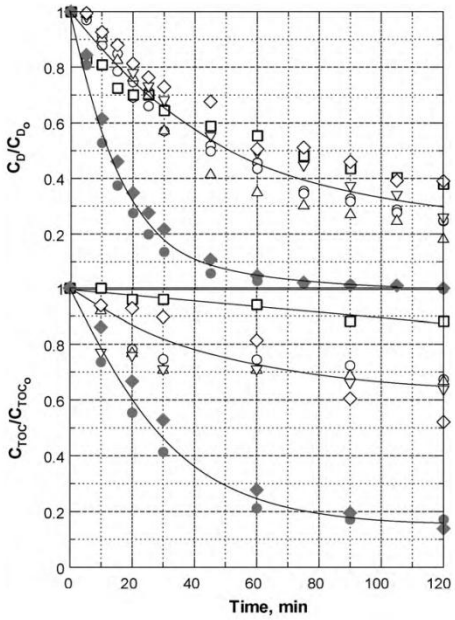


Fig. 4. OXONE® promoted UV-C photolysis of diclofenac in air (unless stated). Experimental conditions: $T = 20\,^{\circ}C$; $V = 0.8$ L; $C_{D_0} = 0.63$ mM. $C_{OXONE^{\circ}_0}$ (mM): ○, 0.0; □, 0.16; △, 0.32; ▽, 0.63; ◇, 3.15 (solid symbols in the presence of oxygen).

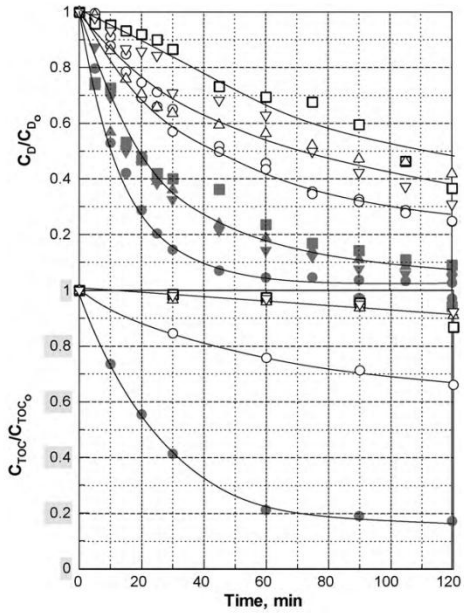


Fig. 5. Percarbonate promoted UV-C photolysis of diclofenac in air (unless stated). Experimental conditions: $T = 20\,^{\circ}C$; $V = 0.8$ L; $C_{D_0} = 0.63$ mM. $C_{H_2O_{20}}$ from percarbonate (mM): ○, 0.0; □, 0.63; △, 1.26; ▽, 6.3 (solid symbols in the presence of oxygen).

able from a theoretical point of view (i.e. a chain reaction must proceed) that is why the terminology "*apparent* quantum yield" is used.

3.3.2. *Experiments with percarbonate and hydrogen peroxide as promoters*

The use of hydrogen peroxide at concentrations of the same order to the one considered in the case of OXONE® would theoretically lead to similar results, i.e. an initial H_2O_2 concentration of 10^{-3} M would give an absorbance of roughly 0.02 units cm^{-1}, again unfavourably compared to diclofenac absorption. However, based on the results reported by Vogna et al. [10] who claimed a significant positive effect of H_2O_2 in the UV-C photolysis of diclofenac, it was decided to conduct an experimental series by replacing the aqueous solution of H_2O_2 by percarbonate. In Fig. 5 it is revealed how the presence of percarbonate negatively affects the diclofenac removal rate, moreover, it exerts a patent negative effect on TOC elimination. Considering that percarbonate dissolution is just an alternative form for H_2O_2 addition, the results obtained in this study manifestly are in opposition to those reported by Vogna et al. [10]. Nevertheless, it could be argued that percarbonate is not only a source of hydrogen peroxide but also a source of carbonates acting as scavengers through reactions (3) and (4). The scavenging nature of carbonates could be demonstrated by calculating quantum yield for the hydrogen peroxide photolysis when percarbonate was the source of H_2O_2. The value obtained was $\varphi_{H_2O_2(\text{from percarbonate})} = 0.47 + 0.09$ mol Einstein^{-1}, i.e. as expected, half of H_2O_2 in pure water. Furthermore, addition of percarbonate shifted the initial pH of the aqueous solution to values close to 10–11, so direct comparison to non-promoted experiments could not be accomplished. Additionally, Vogna et al. [10] used an initial concentration ratio H_2O_2/diclofenac of 5, much higher than the ratio used in this work (maximum value 1.6).

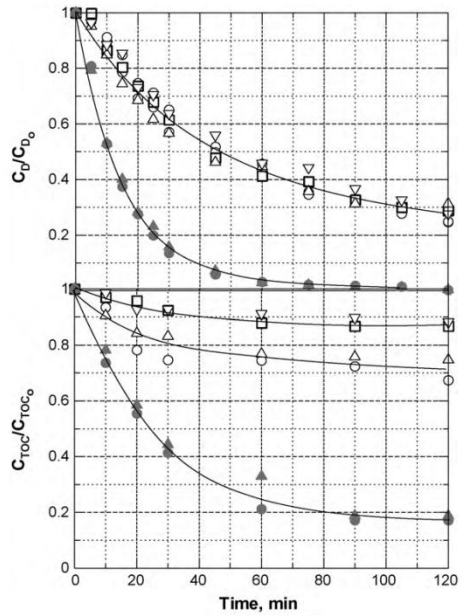


Fig. 6. Hydrogen peroxide promoted UV-C photolysis of diclofenac in air (unless stated). Experimental conditions: $T = 20\,^{\circ}C$; $V = 0.8$ L; $C_{D_0} = 0.63$ mM. $C_{H_2O_{20}}$ (mM): ○, 0.0; □, 0.4; △, 0.7; ▽, 1.0 (solid symbols in the presence of oxygen).

In any case, considering the precedent discussion, in a final attempt to improve the photolytic process, hydrogen peroxide was directly used in the absence of scavengers. Fig. 6 once again showed the negligible influence of the radical promoter, even for a H_2O_2/diclofenac ratio of 5.0 used in Ref. [10] (the latter results not shown). The reason seems to be the negligible absorption of light by hydrogen peroxide ($A_{254} = 5.7 \times 10^{-2}$ units cm^{-1} when $C_{H_2O_{20}} = 3 \times 10^{-3}$ M). A similar effect has been reported for the sunlight photolysis of diclofenac in the presence of organic matter from the Mississipi River. In this case, organic matter does not affect the process because of the domination of light screening by diclofenac [22].

Increasing the absorption of UV light by H_2O_2 would involve the increase in its initial concentration, however this is not recommended because of the high operating costs associated to the use of high hydrogen peroxide concentrations and because of the potential appearance of the scavenging nature of H_2O_2 when used in excess:

$$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O, \quad k = 2.7 \times 10^7\,M^{-1}\,s^{-1} \tag{15}$$

$$HO_2^- + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + OH^-, \quad k = 8.3 \times 10^9\,M^{-1}\,s^{-1} \tag{16}$$

4. Conclusions

The most important conclusions derived from this work are:

- Photolytic process kinetics is dependent on the medium absorbance evolution. From a modelling point of view, simplifications assumed at the beginning of the process may not hold true for the whole reaction period. Additionally, the approach used in kinetics determinations should also be specified; hence, different methodologies that apparently are valid can lead to different parameters determination.
- Given the significant influence of oxygen presence, its concentration should also be considered when analysing the diclofenac phototransformation.
- In this work, UV-C radiation at 254 nm achieves high levels of TOC removal, especially when oxygen is sparged into the diclofenac aqueous solution.
- As a rule of thumb, it can be suggested that addition of free radical promoters does not enhance the efficiency of the process when irradiating substances with relatively high values of quantum yield and molar absorption coefficient; moreover, a negative effect can be experienced. Actually, concentration, quantum yield and molar absorption coefficient should be simultaneously considered.

Acknowledgments

The authors thank the economic support received from the CICYT of Spain and European FEDER Funds through projects CTQ 2006/04745 and CSD20060044.

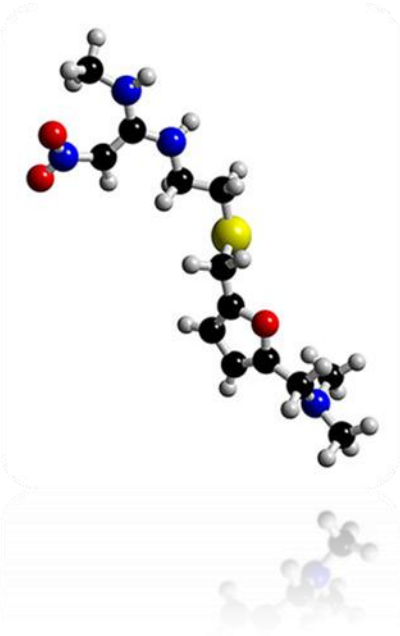
References

[1] S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten, Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water, Water Res. 42 (2008) 121–128.
[2] M. Anbar, Photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities in aqueous solutions enriched in O^{18}, Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 971–982.
[3] R. Renganathan, P. Maruthamuthu, Kinetics and mechanism of oxidation of aromatic aldehydes by peroxomonosulphate, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 11 (1986) 285–289.
[4] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Degradation of organic contaminants in water with sulphate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 4790–4797.
[5] J. Fernandez, P. Maruthamuthu, J. Kiwi, Photobleaching and mineralization of Orange II by OXONE and metal ions involving Fenton like chemistry under visible light, J. Photochem. Photobiol. A 161 (2004) 185–192.
[6] J. Fernandez, P. Maruthamuthu, A. Renken, J. Kiwi, Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the OXONE/Co^{2+} reagent in Fenton-like processes, Appl. Catal. B: Environ. 49 (2004) 207–215.
[7] M.G. Antoniou, A.A. de la Cruz, D.D. Dionysiou, Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e-transfer mechanisms, Appl. Catal. B: Environ. 96 (2010) 290–298.
[8] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988) 1027–1284.
[9] P. Mazellier, C. Busset, A. Delmont, J. De Laat, A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution, Water Res. 41 (2007) 4585–4594.
[10] D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, R. Andreozzi, M. D'Ischia, Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H_2O_2 and ozone, Water Res. 38 (2004) 414–422.
[11] Y. Zhang, S.U. Geißen, C. Gal, Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, Chemosphere 73 (2008) 1151–1161.
[12] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, The occurrence of pharmaceuticals personal care products endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK, Water Res. 42 (2008) 3498–3518.
[13] F.J. Beltrán, G. Ovejero, J.F. García-Araya, F.J. Rivas, Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water 2 UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 1607–1615.
[14] C. Lee, W. Choi, J. Yoon, UV photolytic mechanism of N-nitrosodimethylamine in water Roles of dissolved oxygen and solution pH, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 9702–9709.
[15] M.P. Fasnacht, N.V. Blough, Mechanism of the aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 5767–5772.
[16] D.E. Moore, S. Roberts-Thomson, D. Zhen, C.C. Duke, Photochemical studies on the antiinflammatory drug diclofenac, Photochem. Photobiol. 52 (1990) 685–690.
[17] O. Gimeno, M. Carbajo, F.J. Beltrán, F.J. Rivas, Phenol and substituted phenols AOPs remediation, J. Hazard. Mater. 119 (2005) 99–108.
[18] M. Rodríguez, N. Ben Abderrazik, S. Contreras, E. Chamarro, J. Gimenez, S. Esplugas, Iron(III) photoxidation of organic compounds in aqueous solutions, Appl. Catal. B: Environ. 37 (2002) 131–137.
[19] F.J. Rivas, M. Carbajo, F.J. Beltran, O. Gimeno, J. Frades, Erratum to "Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites" [J. Hazard. Mater. 155 (July (3)) (2008) 407–414], J. Hazard. Mater. 163 (2009) 468.
[20] F.J. Beltrán, G. Ovejero, B. Acedo, Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide, Water Res. 27 (1993) 1013–1021.
[21] T. Alapi, A. Dombi, Comparative study of the UV and UV/VUV-induced photolysis of phenol in aqueous solution, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 188 (2007) 409–418.
[22] J.L. Packer, J.J. Werner, D.E. Latch, K. McNeill, W.A. Arnold, Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: naproxen diclofenac clofibric acid and ibuprofen, Aquat. Sci. 65 (2003) 342–351.

COMUNICACIÓN I

"Aqueous ranitidine elimination in photolytic processes"

4.2. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN DE RANITIDINA



La ranitidina es un antagonista H_2, uno de los receptores de la histamina, que inhibe la producción de ácido estomacal, comúnmente usado en el tratamiento de la enfermedad de úlcera péptica y en la enfermedad del reflujo gastroesofágico. Este compuesto es ampliamente consumido en los países desarrollados superando las 80 toneladas/año en algunos países de Europa (Fent *et al.,* 2006). Aproximadamente 70% de las dosis utilizadas son excretadas en la orina de forma inalterada (Rivas *et al*., 2009).

En la presente investigación se ha realizado un estudio sobre la oportunidad de utilizar procesos fotolíticos en la eliminación de este compuesto farmacéutico. Se utilizó ranitidina basándose en su aparente baja fotoactividad. Así, Addamo y colaboradores (Addamo *et al.,* 2005) completan experimentos con una duración superior a las 5 horas para la eliminación de ranitidina. Estos autores certifican un incremento en la eficiencia del proceso al utilizar dióxido de titanio como fotocatalizador. En este trabajo se intentará mejorar el proceso fotolítico también mediante adición de promotores radicálicos.

4.2.1. FOTOLISIS DE RANITIDINA

La fotolisis de ranitidina condujo a unos resultados inesperados puesto que en las condiciones de operación estudiadas este compuesto fue eliminado en menos de una hora, (figura 2) en contraposición a los resultados encontrados en bibliografía.

4.2.2. DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO CUÁNTICO

Para corroborar la elevada reactividad de la ranitidina se calculó su rendimiento cuantico. Se recurrió a abordajes diferentes del artículo anterior para su determinación.

Así, se utilizó el modelo de fuente lineal de emisión en planes paralelos, (LSPP-lineal source in paralel planes), que obedece a la siguiente expresión, para reactor cilíndrico (Beltran *et al.*, 1995-b):

$$-\frac{dC}{dt}=\phi\ \frac{q_0 2\pi R_0 L\varepsilon C}{A_{254}v}\left[1-10^{(-A254(R_1-R_0))}\right] \qquad (4.10)$$

Donde ϕ es el rendimiento cuántico del compuesto, q_0 el flujo de radiacion incidente (Einstein cm-^{2} s^{-1}), R_l es distancia del centro de la lampara a la pared del reactor, V es el volumen de reacción, ε el coeficiente de extinción molar (absortividad) y A_{254} la absorbancia de la solución a 254 nm. Este modelo asume que la lámpara se comporta como una línea de puntos consecutivos que emiten radiación en todas las direcciones contenidas en un plan perpendicular a su eje.

Por otro lado, el modelo de emisión puntual esférica, (PSSE- point source spherical emission model), considera que cada punto de la lámpara emite radiación en todas las direcciones espaciales y lleva a la expresión siguiente (Beltran et al., 1995-b):

$$-\frac{dC}{dt}=\phi\ \frac{E_0 A_{254}}{V2L}\int_0^L\int_{R_0}^{R_1}\int_{z'}^{z'+L} r\frac{e^{(-A_{254}\omega)}}{r^2+(z-z')^2}drdzdz' \qquad (4.11)$$

Donde E_o es la potencia radiante emitida (Einstein s^{-1}) y ω se define como:

$$\omega=\frac{\sqrt{r^2+(z-z')^2}}{r} \qquad (4.12)$$

Los parámetros restantes están relacionados con las dimensiones del reactor.

Los parámetros de la instalación necesarios (E_o y q_o) fueron calculados en consonancia con Beltrán *et al.*, (1995-a).

El cálculo del rendimiento cuántico, en las proximidades de 0.05 mol Einstein^{-1}, confirma los resultados experimentales.

4.2.3. FOTOLISIS DE RANITIDINA EN PRESENCIA DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Con objeto de hacer extensibles o no los resultados encontrados para el diclofenaco, en este caso también se trató de mejorar el proceso de mineralización mediante adición de peróxido de hidrógeno. Si los resultados encontrados anteriormente son de uso generalizado, es de esperar un efecto negativo del peróxido en la fotolisis de ranitidina. De nuevo los hechos experimentales contradijeron la hipótesis de partida y, en este sistema, la adición de un promotor de radicales hidroxilo como el peróxido mejoró de forma notable tanto la fotolisis de ranitidina como su mineralización (figura 3).

4.2.4. FOTOLISIS DE RANITIDINA EN PRESENCIA DE DIÓXIDO DE TITANIO

Finalmente se utilizó un conocido fotocatalizador como el dióxido de titanio el cual indujo un efecto negativo no solo en la fotolisis directa de la ranitidina sino también en la fotolisis en presencia de promotores de radicales libres. Los resultados tan diferentes encontrados en este trabajo y la bibliografía no son fácilmente explicables, sin embargo, experimentos llevados a cabo bajo radiación solar (menos energética que la utilizada en este estudio) sugieren la alta fotoactividad de este compuesto (Radjenovic *et al.*, 2010; Latch *et al.*, 2003).

World Academy of Science, Engineering and Technology 66 2010

Aqueous ranitidine elimination in photolytic processes

Javier Rivas*, Olga Gimeno, Maria Carbajo, Teresa Borralho

***Abstract*—**The elimination of ranitidine (a pharmaceutical compound) has been carried out in the presence of UV-C radiation. After some preliminary experiments, it has been experienced the no influence of the gas nature (air or oxygen) bubbled in photolytic experiments. From simple photolysis experiments the quantum yield of this compound has been determined. Two photolytic approximation has been used, the linear source emission in parallel planes and the point source emission in spherical planes. The quantum yield obtained was in the proximity of 0.05 mol Einstein^{-1} regardless of the method used. Addition of free radical promoters (hydrogen peroxide) increases the ranitidine removal rate while the use of photocatalysts (TiO_2) negatively affects the process.

***Keywords*—**Quantum yield, photolysis, ranitidine, water treatment.

I. Introduction

RECENTLY, a great concern has been raised about the presence of some chemicals, catalogued as endocrine disruptors, in water matrixes [1]. Endocrine disruptor compounds (EDC´s) are characterized by acting like hormones in the endocrine system and disrupt the physiologic function of endogenous hormones. They are sometimes also referred to as hormonally active agents or endocrine disrupting chemicals/compounds [2]. Studies have linked endocrine disruptors to adverse biological effects in animals, giving rise to concerns that low-level exposure might cause similar effects in human beings. An extensive bibliography has been documented on the presence of EDC´s and their presence after conventional water treatment facilities [3-6].

Amongst endocrine disruptors, personal care products, pharmaceuticals, pesticides, etc. can be listed. Ranitidine is a histamine H2-receptor antagonist that inhibits stomach acid production. It is commonly used in treatment of peptic ulcer disease and gastroesophageal reflux disease. There is scarce literature about oxidation of this environmentally relevant pharmaceutical. The processes applied for elimination of ranitidine from water are electrochemical (heterogeneous catalytic reaction between a semiconductor and water under a superimposed electric field) [7], photochemical oxidation (under sunlight and oxygen) [8] and ozonation [9]. In this manuscript, the UV-C irradiation of ranitidine has been investigated. The influence of promoters and photo-catalysts has also been assessed in terms of mineralization level achieved.

*Corresponding author address: Department of Chemical Engineering and Physical Chemistry of the University of Extremadura. 06071 Badajoz SPAIN. (phone: 00-34-924-289300; fax: 00-34-289385; e-mail: fjrivas@ unex.es).

II. Materials and Procedure

Ranitidine was purchased from Aldrich and used as received. Titanium dioxide (TiO_2) P-25 from Degussa was used as photocatalyst with no previous treatment. According to manufacturers Degussa P-25 is a non porous solid formed by the combination of the anatase (70%) and rutile (30%) forms of titanium dioxide.

Experiments were carried out in a 1 L glass annular jacketed photochemical reactor (see Fig. 1). Water pumped from a thermostatic bath circulated through the reactor jacket to ensure a constant temperature inside the reactor. The reactor walls were insulated to avoid release of radiation and/or heat outside. Prior to the photocatalytic experiments in the presence of titanium dioxide, the suspension was stirred for 60 min in the dark to achieve the adsorption equilibrium.

A 15 W Heraeus low pressure mercury vapor lamp introduced in a quartz well was used for experiments carried out by using UV-C radiation (254 nm). Actinometry experiments led to the determination of the incident radiation flux (q_o = 2.5 x 10^{-8} Einstein cm^{-2} s^{-1}) and radiant power (E_o = 3.3 x 10^{-6} Einstein s^{-1}).

Total organic carbon (TOC) was determined by a Shimazdu TOC 5000A analyser by directly injecting the aqueous solution. Peroxides were monitored by iodometric titration. Ranitidine concentration was quantified by high-performance liquid chromatography (Agilent Technologies, series 1100) equipped with a Chromasil C-18 column was used.

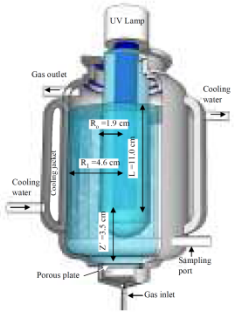


Fig. 1. Dimensions of the photochemical reactor used

World Academy of Science, Engineering and Technology 66 2010

III. Results and Discussion

A. Photolysis of ranitidine

An initial series of ranitidine photolysis experiments was conducted in the absence of promoters or photocatalysts. Fig. 2 shows the results obtained in terms of normalized ranitidine evolution with time. As observed, ranitidine is completely eliminated from water in just 60 min, indicating the high photo-reactivity of this compound. The efficiency of the photolytic process was corroborated after the calculation of the molar extinction coefficient (absortivity) which was in the proximity of 5000 $M^{-1}cm^{-1}$ at pH > 2 (a lower value of 4000 $M^{-1}cm^{-1}$ was obtained at pH = 2). Nevertheless, in spite of the fast ranitidine elimination, the mineralization level achieved after the photolytic process was negligible, indicating that photo-transformation products do accumulate in the aqueous medium.

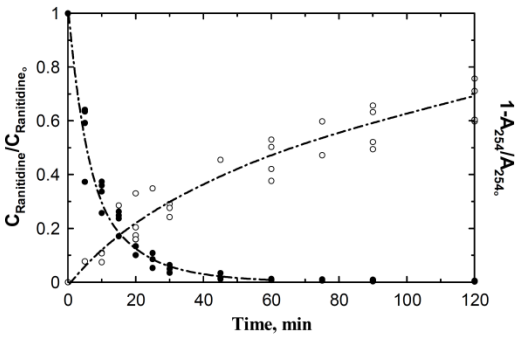


Fig. 2. Photolysis of ranitidine (10^{-4} M). (Open symbols: absorbance evolution).

Another crucial parameter in photolytic processes is the quantum yield, which is a measure of the fraction of absorbed photons leading to photo-transformation. Two different approaches were used in this work:

- The linear source with emission in parallel planes model (LSPP). Being the equation describing the photo-transformation of ranitidine (C_R):

$$-\frac{dC_R}{dt}=\phi\frac{q_o 2\pi R_o L\varepsilon C}{A_{254}V}\left[1-10^{\left(-A_{254}(R_1-R_o)\right)}\right] \quad (1)$$

where ϕ is the metoprolol quantum yield, q_o is the incident radiation flux (Einstein cm^{-2} s^{-1}), R_i is defined in Fig. 1, V is the reaction volume, ε the molar absorption coefficient of metoprolol and A_{254} is the absorbance of the photolysed solution.

- The point source with spherical emission model (PSSE). Now the expression used to calculate the ranitidine quantum yield is:

$$-\frac{dC_R}{dt}=\phi\frac{E_o A_{254}}{V2L}\int_0^L\int_{R_o}^{R_1}\int_{z'}^{z'+L} r\frac{e^{(-A_{254}\omega)}}{r^2+(z-z')^2}drdzdz' \quad (2)$$

where E_o is the radiant power (Einstein s^{-1}) and ω is defined as: $\omega=\frac{\sqrt{r^2+(z-z')^2}}{r}$ (3)

After applying the previous models, by numerical integration the ranitidine quantum yield obtained was 0.049 ± 0.004 mol $Einstein^{-1}$. This results again confirms the high photorreactivity of this pharmaceutical if compared to reported values for other compounds (i.e. 0.02, 3.4 x 10^{-3}, 1.1 x 10^{-3}, or 4.7 x 10^{-3} mol $Einstein^{-1}$, for metoprolol , norfloxacyn, doxycycline and mefenamic acid, respectively, [10, 11]).

B. H_2O_2 promoted photolysis of ranitidine

In an attempt to increase the mineralization of ranitidine, a free radical promoter was initially added. Hydrogen peroxide decomposes into two hydroxyl radicals in the presence of UV-C radiation:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2\ HO^o \quad (4)$$

Hydroxyl radicals can effectively degrade the organic material into CO_2 and water. Results are shown in Fig. 3.

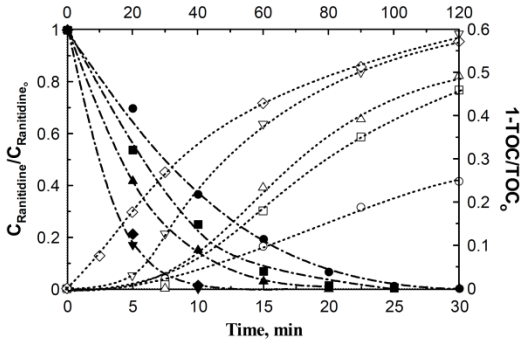


Fig. 3. Photolysis of ranitidine (10^{-4} M) in the presence of H_2O_2. ●, 5 x 10^{-4} M; ■, 1.0 x 10^{-3} M ▲, 2.0 x 10^{-3} M; ▼, 5.0 x 10^{-3} M; ♦, 1.0 x 10^{-2} M. (open symbols: TOC conversion).

As inferred from this figure, the presence of hydrogen peroxide not only enhances significantly the photodegradation rate of ranitidine but is also capable of removing a 60% of the total organic content (TOC) initially present in solution. A rough estimation of the two contributions for ranitidine removal can be accomplished at time zero. Table 1 indicates a higher contribution of the radical pathway as the hydrogen peroxide concentration is raised.

TABLE I
Contributions to Ranitidine Removal

H_2O_2 (M)	Direct photolysis	Free radical oxidation
1.0 x 10^{-3}	83.5%	16.5%
5.0 x 10^{-3}	54.5%	45.5%
10.0 x 10^{-3}	60.0%	40%

Evolution profiles of the absorbance at 254 nm decrease from roughly 0.5 to almost zero, i.e., it is suggested that remaining TOC in solution has no aromatic rings nor double

bonds, typical structures contributing to absorption in the UV region.

Moreover, hydrogen peroxide conversion can also be related to TOC conversion in a rough way by a simple linear relationship. Figure 4 shows a slope of 1.14 ± 0.20 which could be a useful tool to determine the H_2O_2 requirements for a pre-specified TOC conversion.

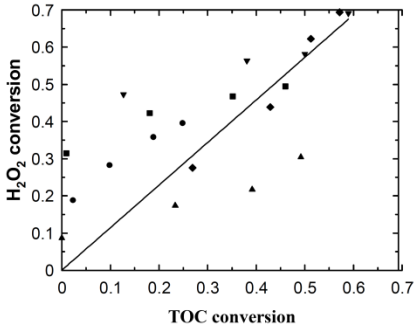


Fig. 4. Photolysis of ranitidine (10^{-4} M) in the presence of H_2O_2. TOC versus H_2O_2 conversions. Symbols as in Fig. 3.

C. H_2O_2 promoted photocatalysis of ranitidine in the presence of TiO_2

Experiments carried out in the presence of titanium dioxide led to a slight negative effect in ranitidine conversion rate if compared to results obtained in the absence of the semiconductor. This effect could be attributed to a potential shielding effect of the solid, avoiding the absorption of radiation by ranitidine. Nevertheless some TOC conversion (roughly 20%) could be achieved when the solid was added to the aqueous ranitidine solution. In an attempt to improve the mineralization level achieved, the photocatalytic process was conducted in the presence of hydrogen peroxide.

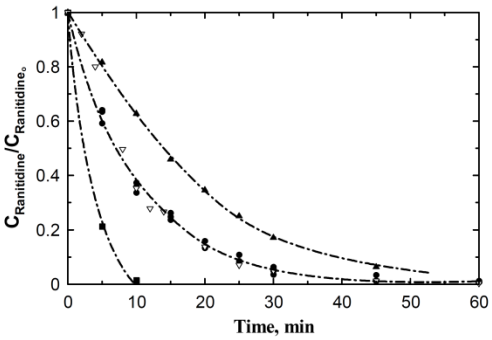


Fig. 5. Photocatalysis of ranitidine (10^{-4} M). ●, photolysis; ▲, photocatalysis (TiO_2 = 0.0125 M); ■, promoted photolysis (H_2O_2 = 0.01 M); ∇, promoted photocatalysis (TiO_2 = 0.0125 M, H_2O_2 = 0.01 M)

Results were somehow disappointing since the combination of titanium dioxide and hydrogen peroxide did not bring appreciable differences to experimental data obtained by simple photolysis experiments (Fig. 5). Thus, it is hypothesised that the positive effect exerted by H_2O_2 is compensated by the negative influence of TiO_2.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the economic support received from Junta de Extremadura, CICYT of Spain and European FEDER Funds through projects CTQ 2009/13459/C05/05 and CSD20060044.

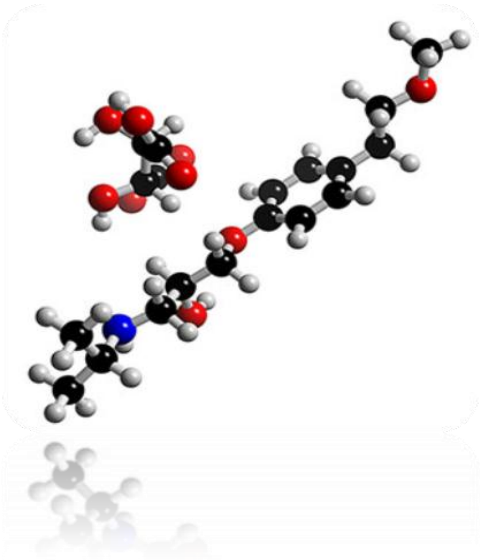
REFERENCES

[1] T. A. Ternes., "Ocurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers," *Water Res.*, vol. 32, pp. 3245–3260, 1998.
[2] U. S. EPA, "Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis," U.S. Environmental Protection Agency, Washington D. C., Rep. EPA/630/R-96/012, 1997.
[3] Y. Lee, and U.von Gunten, "Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical)," *Water Res.*, vol. 44, pp. 555–566, 2010.
[4] Y. Yoon, J. Ryu, J. Oh, B.G. Choi, and S.A. Snyder, "Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea)," *Sci. Tot. Env.*, vol 408, pp. 636-643, 2010.
[5] K.J. Park, C.T. Müller, S. Markman, O. Swinscow-Hall, D. Pascoe, and K.L. Buchanan, "Detection of endocrine disrupting chemicals in aerial invertebrates at sewage treatment works," *Chemosphere*, vol 77, pp. 1459-1464, 2009.
[6] S. D. Richardson, "Water analysis: Emerging contaminants and current issues," Anal. Chem., vol 81, pp. 4645-4677, 2009.
[7] C. Carlesi, D. Fino, and P. Spinelli, "Bio-refractory organics degradation over semiconductor foam under a superimposed electric field," *Catal. Today*, vol 124, pp. 273-279, 2007
[8] D.E. Latch, B.L. Stender, J.L. Packer, W.A. Arnold, and K. Mcneill, "Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Cimetidine and ranitidine, " *Environ. Sci. Technol.*, vol 37, 3342-3350, 2003.
[9] F.J. Rivas, O. Gimeno, A. Encinas, and F. Beltrán, "Ozonation of the pharmaceutical compound ranitidine: Reactivity and kinetic aspects," *Chemosphere*, vol 76, pp. 651-656, 2009.

ARTÍCULO II

"UV-C radiation based methods for aqueous metoprolol elimination"

4.3. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN DE METOPROLOL



En la búsqueda de una sustancia refractaria a la fotodescomposición, la siguiente serie experimental fue realizada con metoprolol como compuesto modelo.

El metoprolol es un bloqueador del receptor β_1 selectivo usado en el tratamiento de enfermedades severas del sistema cardiovascular, El metoprolol ha sido detectado en diversos efluentes secundarios e incluso aguas superficiales (Ternes *et al.*, 2003; Ternes *et al.*, 2007; Hernando *et al.*, 2006) En bibliografía pueden encontrarse algunos estudios de toxicidad de este compuesto en sistemas acuosos (Van den Brandhof e Montforts, 2010).

4.3.1. FOTOLISIS DE METOPROLOL

4.3.1.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE METOPROLOL

La fotodescomposición de metoprolol se realizó a diferentes concentraciones de este compuesto farmacéutico dando lugar a curvas diferentes al representar valores normalizados (figura 2). De nuevo, a la vista de estos resultados se descarta la cinética simple de primer orden. También a tenor de los datos conversión-tiempo se colige la baja fotoactividad de esta sustancia, consecuencia de su bajo coeficiente de extinción molar y más que probable bajo valor de rendimiento cuántico.

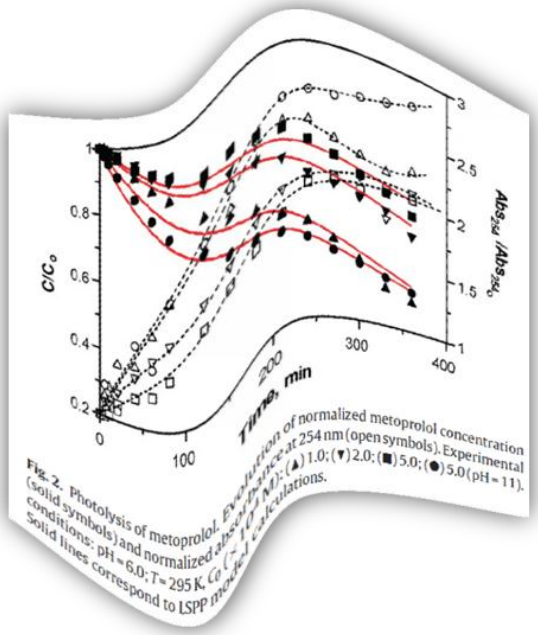


Fig. 2. Photolysis of metoprolol. Evolution of normalized metoprolol concentration (solid symbols) and normalized absorbance at 254 nm (open symbols). Experimental conditions: pH = 6.0; T = 295 K, C_0 (= 10 μM): (▲) 1.0; (▼) 2.0; (■) 5.0; (●) 5.0 (pH = 11). Solid lines correspond to LSPP model calculations.

4.3.1.2. DETERMINACIÓN DE RENDIMIENTO CUÁNTICO

Para corroborar la baja reactividad del metoprolol se calculó su rendimiento cuántico.

Este se obtuvo, tal como en la comunicación I, a partir de un modelo de fuente lineal de emisión en planes paralelos y de modelo de emisión puntual esférica (Beltran *et al.*, 1995-b).

Los valores obtenidos de rendimiento cuántico por ambos modelos son similares en las proximidades de 0.005 mol Einstein^{-1} en condiciones neutras de pH.

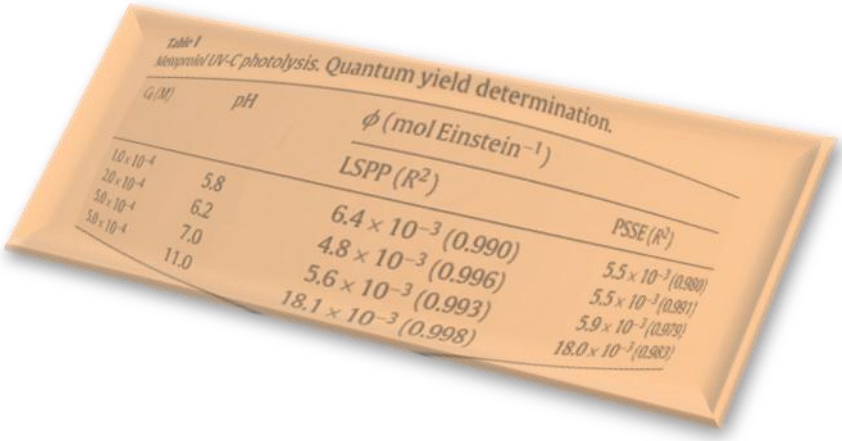


Table 1
Metoprolol/UV-C photolysis. Quantum yield determination.

C_0 (M)	pH	ϕ (mol Einstein^{-1}) LSPP (R^2)	PSSE (R^2)
1.0×10^{-4}	5.8	6.4×10^{-3} (0.990)	5.5×10^{-3} (0.980)
2.0×10^{-4}	6.2	4.8×10^{-3} (0.996)	5.5×10^{-3} (0.981)
5.0×10^{-4}	7.0	5.6×10^{-3} (0.993)	5.9×10^{-3} (0.979)
5.0×10^{-4}	11.0	18.1×10^{-3} (0.998)	18.0×10^{-3} (0.983)

4.3.2. FOTOLISIS DE METOPROLOL EN PRESENCIA DE PROMOTORES DE RADICALES HIDROXILO

4.3.2.1. ADICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

En este caso de baja fotorreactividad, las expectativas de mejora al añadir un promotor de radicales hidroxilo sí se cumplieron y la eficacia de eliminación de metoprolol se vio mejorada de forma notoria para concentraciones crecientes de peróxido de hidrógeno añadido, (figura 3).

Obviamente, la mejora obtenida en la eliminación de metoprolol se debe a su reacción con los radicales hidroxilo. Un primer planteamiento de un posible mecanismo de reacción condujo a una estimación de la constante de reacción de metoprolol y radicales $HO^{\bullet}$ en el entorno de 3 x 10^8 $M^{-1}s^{-1}$, valor un orden de magnitud inferior al esperado.

En este primer intento las hipótesis de partida no se cumplen y los radicales $HO^{\bullet}$ son atrapados por especies diferentes al metoprolol y peróxido de hidrógeno.

$$\text{metoprolol} \xrightarrow{h\nu} \text{photolytic products}$$

$$\frac{H_2O_2}{HO_2^-} \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\bullet}$$

$$HO^{\bullet} + \text{metoprolol} \rightarrow \text{Metop-OH}$$

$$HO^{\bullet} + \frac{H_2O_2}{HO_2^-} \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$$

$$HO^{\bullet} + \text{Metop-OH} \rightarrow \text{end products}$$

4.3.2.2. ADICIÓN DE PERCARBONATO DE SODIO

El percarbonato de sodio es un compuesto que proporciona una manera fácil y segura de transportar peróxido de hidrógeno. Al ser una sustancia sólida previene los potenciales riesgos asociados al manejo de disoluciones concentradas de H_2O_2. Como contrapartida, la posible acción inhibidora de los carbonatos frente a la acción de los radicales hidroxilo puede predominar y llevar a resultados con escasos visos de aplicabilidad.

$$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + 3H_2O_2$$

$$HCO_3^- + HO^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}CO_3^- + H_2O, \quad k = 2 \times 10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$$

$$CO_3^{=} + HO^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}CO_3^- + OH^-, \quad k = 3.7 \times 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$$

En este caso, la presencia de carbonatos en disolución no fue un factor decisivo en la mejora del proceso obteniéndose una importante mejora de la eficacia de eliminación de metoprolol al aumentar las cantidades de percarbonato añadidas al reactor (Figura 4).

Un nuevo intento de modelar el proceso dio como resultado una estimación de la constante de reacción metoprolol–$HO^{\bullet}$ en las proximidades de $5 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$, si bien este valor debe ser tomado con precaución dada la simplicidad del mecanismo propuesto. En cualquier caso, el valor verdadero debe situarse por encima del encontrado mediante el mecanismo de reacciones adoptado. Sin embargo, es un valor aceptable para constantes de radicales hidroxilo y compuestos orgánicos (Buxton *et al.*, 1988).

4.3.2.3. ADICIÓN DE MONOPERSULFATO POTÁSICO

El uso de monopersulfato potásico, al igual que los anteriores promotores, mejoró la velocidad de eliminación de metoprolol. La conversión del monopersulfato en este caso fue incluso mayor que la obtenida para el peróxido de hidrógeno (figura 5), sin embargo, esto no se tradujo en una mejora en el grado de mineralización. Debido a ello se propuso probar nuevos sistemas de oxidación que incluyesen fotocatalizadores tipo dióxido de titanio.

4.3.2.4. FOTOCATALISIS DE METOPROLOL EN PRESENCIA O AUSENCIA DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

En esta ocasión se realizaron experimentos de fotocatálisis con dióxido de titanio con la presencia o no de un promotor de radicales, el peróxido de hidrógeno.

Los resultados obtenidos muestran un efecto positivo del fotocatalizador en comparación a la fotolisis simple (figura 6). Cuando se añade peróxido de hidrógeno el efecto positivo se observa principalmente en el grado de mineralización y en menor medida en la conversión de metoprolol. No obstante, la eliminación de carbono orgánico no alcanza valores aceptables teniendo en cuenta la complejidad del proceso aplicado con valores máximos en las proximidades del 35% de eliminación de TOC para las condiciones más extremas utilizadas.

4.3.2.5. APLICACIÓN DEL PROCESO FOTO-FENTON

En un último intento por mejorar la mineralización de metoprolol se decidió aplicar el proceso Foto-Fenton.

Este sistema de oxidación combina hasta tres tecnologías como son la fotolisis simple, el sistema radiación peróxido y el proceso Fenton. La presencia de radiación permite regenerar el ión ferroso a partir de la especie férrica oxidada.

Los resultados muestran conversiones de hasta un 70% de TOC en las mejores condiciones utilizadas. Asimismo se obtiene una eliminación casi total de la absorbancia a 254 nm de la disolución, lo que sugiere la acumulación de compuestos oxigenados de bajo peso molecular (ácidos carboxílicos) y baja toxicidad (figura 7).

Journal of Hazardous Materials 179 (2010) 357–362

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

UV-C radiation based methods for aqueous metoprolol elimination

F.J. Rivas*, O. Gimeno, T. Borralho, M. Carbajo

Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Facultad de Ciencias, Edificio Jose Luis Sotelo, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 21 January 2010
Received in revised form 2 March 2010
Accepted 3 March 2010
Available online 9 March 2010

Keywords:
Titanium dioxide
Metoprolol
UV radiation
Photocatalysis
Photo-Fenton

ABSTRACT

The endocrine disruptor metoprolol has been oxidised in aqueous solution by means of the systems UV-C, UV-C/H_2O_2, UV-C/percarbonate, UV-C/monopersulfate, UV-C/TiO_2, UV-C/H_2O_2/TiO_2 and photo-Fenton. From simple photolysis experiments the quantum yield of metoprolol has been calculated (roughly 5×10^{-3} mol Einstein^{-1} at circumneutral pH). Addition of free radicals promoters significantly enhanced the metoprolol depletion rate. Mineralization degree was negligible when no promoter was added, while low values were achieved in the presence of either inorganic peroxides or titanium dioxide. The combination of radiation, hydrogen peroxide and TiO_2 increased the mineralization level up to values in the proximity of 45–50% under the best conditions investigated. The photo-Fenton process was the best system in terms of total oxidation (mineralization degree 70%) when optimum conditions were applied.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

During the last two decades, a growing concern related to the presence of new aqueous contaminants has appeared. The so called "endocrine disruptors" capable of interfering the normal function of the endocrine system are incessantly found in surface and groundwater. The monitoring of pharmaceuticals and other endocrine disruptors in drinking water supplies has raised the public perception of health threats [1,2]. Amongst the considerable number of pharmaceuticals that can be detected in receiving effluents, metoprolol is characterised by an increasing use in recent years, and, as a consequence, an increasing presence in aqueous effluents is envisaged. This pharmaceutical is a beta-blocker used in treating hypertension, angina, arrhythmia and acute myocardial infarction. Metoprolol shows slow direct phototransformation and/or hydrolysis, although indirect photolysis and photo-induced biodegradation can be the main sources of its depletion in the environment [3]. In any case, the half life of metoprolol under sun light has been reported to be several hundreds of hours and efficient technologies for its removal from waters are required. Several treatments including UV-C radiation [4–6], Fenton's reagent [6] or ozone [7] have previously been reported. The aim of this work was going a step further in terms of analysing the efficiency of several UV-C radiation based technologies at the time of mineralization. Thus, in this work, metoprolol has been irradiated in the presence/absence of several inorganic peroxides and/or titanium dioxide and also by the photo-Fenton reagent. Addition of peroxides in UV-C radiation processes involves the formation of highly reactive radicals capable of unselectively attack most of organic compounds present in an aqueous sample [8]. Additionally, an attempt has been completed to calculate some important kinetic parameters typical of photolytic processes.

2. Experimental

Metoprolol was purchased from Aldrich and used as received (tartrate salt of 99%). Titanium dioxide (TiO_2) P25 from Degussa was used as photocatalyst with no previous treatment. According to manufacturers Degussa P-25 is a non-porous solid formed by the combination of the anatase (70%) and rutile (30%) forms of titanium dioxide. The solid is characterised by the following properties: density 3.8 g cm^{-3}, BET surface area 50 m^2 g^{-1}, average primary particle 30 nm, pH in aqueous solution 3–4.

Experiments were carried out in a 1 L glass annular jacketed photochemical reactor (see Fig. 1). In control experiments, an air or oxygen stream was continuously fed through a porous plate situated at the reactor bottom. Since no differences were observed regardless of the gas used, experiments were thereafter conducted under an oxygen stream. Water pumped from a thermostatic bath circulated through the reactor jacket to ensure a constant temperature inside the reactor. The reactor walls were insulated to avoid release of radiation and/or heat outside. Prior to the photocatalytic experiments in the presence of titanium dioxide, the suspension was stirred for 60 min in the dark to achieve the adsorption equilibrium.

A 15 W HERAEUS low pressure mercury vapour lamp introduced in a quartz well was used for experiments carried out by using UV-C

* Corresponding author. Tel.: +34 924289385; fax: +34 924289385.
E-mail address: fjrivas@unex.es (F.J. Rivas).

0304-3894/$ – see front matter © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.013

Nomenclature

A_{254}	Absorbance at 254 nm
C	Metoprolol concentration (mol L^{-1})
E_0	Radiant power (Einstein s^{-1})
L	Length of immersed lamp (cm)
q_0	Incident radiation flux (Einstein cm^{-2} s^{-1})
r	Integration variable in Eq. (2) (cm)
R_i	Reactor dimension according to Fig. 1 (cm)
V	Reaction volume (L)
TOC	total organic carbon (mg L^{-1})
z	Integration variable in Eq. (2) (cm)
z'	Reactor dimension according to Fig. 1 (cm)
ω	Parameter defined in Eq. (3)
ε	Molar absorption coefficient (M^{-1} cm^{-1})
ϕ	Metoprolol quantum yield (mol $Einstein^{-1}$)

radiation (254 nm). Actinometry experiments led to the determination of the incident radiation flux ($q_0 = 2.5 \times 10^{-8}$ Einstein cm^{-2} s^{-1}) and radiant power ($E_0 = 3.3 \times 10^{-6}$ Einstein s^{-1}).

Total organic carbon (TOC) was determined by a Shimazdu TOC 5000A analyser by directly injecting the aqueous solution. Peroxides were monitored by iodometric titration. Metoprolol concentration was quantified by UV absorption at 275 nm. A high-performance liquid chromatograph (Agilent Technologies, series 1100) equipped with a Chromasil C-18 column was used. The analysis was performed in isocratic mode. The mobile phase used was a mixture of acetonitrile/water (70/30, v/v).

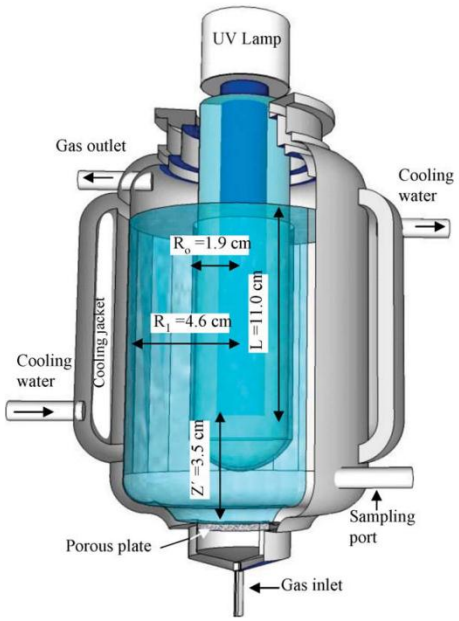


Fig. 1. Photolysis reactor dimensions. L: lamp length introduced into the metoprolol aqueous solution, R_0: distance from UV lamp central axis to quartz well surface, R_1: distance from UV lamp central axis to reactor wall and z': distance from reactor bottom to UV lamp end.

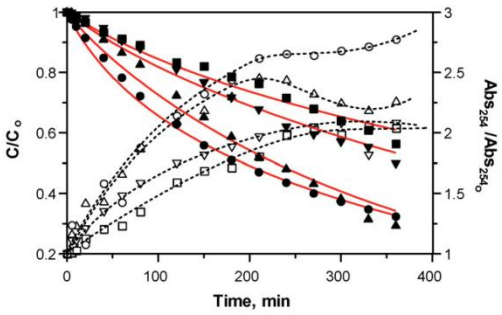


Fig. 2. Photolysis of metoprolol. Evolution of normalized metoprolol concentration (solid symbols) and normalized absorbance at 254 nm (open symbols). Experimental conditions: pH = 6.0; T = 295 K, C_0 ($\times 10^4$ M): (▲) 1.0; (▼) 2.0; (■) 5.0; (●) 5.0 (pH = 11). Solid lines correspond to LSPP model calculations.

3. Results and discussion

3.1. Photolysis

To ascertain the photoreactivity of metoprolol, a series of experiments was conducted by simple irradiation of the pharmaceutical in the absence of any promoter/catalyst. Fig. 2 shows the results obtained after applying different operating conditions. As observed, the metoprolol phototransformation process is not fast enough to be considered as an adequate technology. The low molar absorption coefficient (ε) of metoprolol confirms the previous experimental facts. Thus, in the pH range 2–10, the ε value calculated was 560 ± 12 M^{-1} cm^{-1} quite different to other lower reported values around 235 M^{-1} cm^{-1} [4,9] or even higher values of 950 M^{-1} cm^{-1} [6]. No clear explanation can be given for such differences. In this sense, it has to be pointed out that Sigma–Aldrich metoprolol tartrate bottle shows a molecular formula for this compound ($C_{15}H_{25}NO_3 \cdot (1/2)C_4H_6O_6$) whose molecular weight is, obviously, half of the real structure $[C_{15}H_{25}NO_3]_2C_4H_6O_6$ with MW = 684.8. This hypothesis would explain absorption coefficients in the proximity of 250 M^{-1} cm^{-1}.

In no case, mineralization of the pharmaceutical took place, confirming the inadequacy of UV-C radiation to deal with metoprolol contaminated waters.

The quantum yield of metoprolol was calculated by considering two different approaches describing the photolytic process of a substance in a batch reactor [10,11].

The linear source with emission in parallel planes model (LSPP).

The equation describing the phototransformation of metoprolol (C) is the following:

$$-\frac{dC}{dt} = \phi \frac{q_0 2\pi R_0 L \varepsilon C}{A_{254} V}[1 - 10^{(-A_{254}(R_1 - R_0))}] \quad (1)$$

where ϕ is the metoprolol quantum yield, q_0 is the incident radiation flux (Einstein cm^{-2} s^{-1}), R_i is defined in Fig. 1, V is the reaction volume, ε the molar absorption coefficient of metoprolol and A_{254} is the absorbance of the photolysed solution.

The point source with spherical emission model (PSSE).

Now the expression used to calculate the metoprolol quantum yield is:

$$-\frac{dC}{dt} = \phi \frac{E_0 A_{254}}{V 2L} \int_0^L \int_{R_0}^{R_1} \int_{z'}^{z'+L} r \frac{e^{(-A_{254}\omega)}}{r^2 + (z - z')^2} \, dr \, dz \, dz' \quad (2)$$

Table 1
Metoprolol UV-C photolysis. Quantum yield determination.

C_0 (M)	pH	ϕ (mol Einstein^{-1})	
		LSPP (R^2)	PSSE (R^2)
1.0×10^{-4}	5.8	6.4×10^{-3} (0.990)	5.5×10^{-3} (0.980)
2.0×10^{-4}	6.2	4.8×10^{-3} (0.996)	5.5×10^{-3} (0.991)
5.0×10^{-4}	7.0	5.6×10^{-3} (0.993)	5.9×10^{-3} (0.979)
5.0×10^{-4}	11.0	18.1×10^{-3} (0.998)	18.0×10^{-3} (0.983)

where E_0 is the radiant power (Einstein s^{-1}) and ω is defined as:

$$\omega = \frac{\sqrt{r^2 + (z - z')^2}}{r} \quad (3)$$

Results of the quantum yield determination are shown in Table 1. It has to be pointed out that the LSPP model gave a better correlation between experimental and theoretical metoprolol concentrations in the whole reaction period (360 min) while the PSSE model was only applicable to the first 60–100 min depending on reaction conditions. Both models led to similar results confirming the low photoreactivity of metoprolol at circumneutral conditions.

However, when pH was increased above the pK_a of metoprolol (9.7) the obtained quantum yield experienced a three-fold increase up to around 0.02 mol Einstein^{-1}.

In any case, it seems that a more effective treatment is required. As a consequence, a series of experiments was conducted by adding a free radical promoter at the beginning of the process.

3.2. Peroxide promoted experiments

3.2.1. Hydrogen peroxide addition

Hydrogen peroxide generates two hydroxyl radicals in the presence of UV-C radiation. Hydroxyl radicals are capable of unselectively oxidising most of organic pollutants leading to a radical mechanism which is simplified in reactions (4)–(8):

$$\text{metoprolol} \xrightarrow{h\nu} \text{photolytic products} \quad (4)$$

$$\frac{H_2O_2}{HO_2^-} \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet \quad (5)$$

$$HO^\bullet + \text{metoprolol} \rightarrow \text{Metop-OH} \quad (6)$$

$$HO^\bullet + \frac{H_2O_2}{HO_2^-} \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet \quad (7)$$

$$HO^\bullet + \text{Metop-OH} \rightarrow \text{end products} \quad (8)$$

Obviously, Metop-OH is a generic nomination for a wide range of oxidation products, however to propose a detailed mechanism is out of the scope of this manuscript. A more useful and descriptive work based on metoprolol oxidation products can be found elsewhere [12].

Fig. 3 shows the effect of adding different amounts of hydrogen peroxide to metoprolol photolysis. As observed the positive effect of hydrogen peroxide addition is increased as its concentration is raised in comparison to metoprolol initial concentration. The previous results suggest that, under the operating conditions investigated, the scavenging effect of an excess of the promoter (reaction (7)) is still negligible in comparison to the increase in $HO^\bullet$ production. Additionally, it is also observed a decrease in hydrogen peroxide conversion as the ratio metoprolol:H_2O_2 also decreases. Mineralization levels achieved with this system were not very promising with only a 10% carbon removal as an average.

Assuming that hydroxyl radicals are predominantly scavenged by hydrogen peroxide and methanol, a first guess on the value of k_6 could be carried out by solving the set of differential equations derived from the previous mechanism. The experiment with the highest H_2O_2 concentration was used to favour the hypothesis

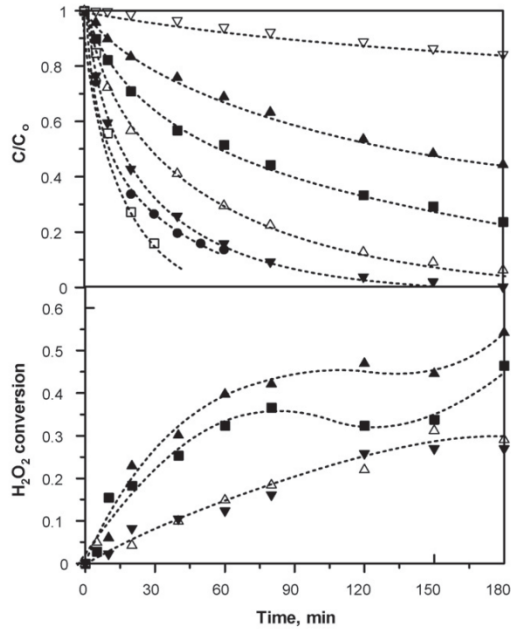


Fig. 3. H_2O_2-promoted photolysis of metoprolol. Evolution of normalized metoprolol concentration and hydrogen peroxide conversion. Experimental conditions: pH = 6.0; T = 295 K, $C_0 = 5.0 \times 10^{-4}$ M, $C_{H_2O_2^\bullet}$ ($\times 10^4$ M): (▽) 0.0; (▲) 8.3; (■) 14.0; (△) 28.0; (▼) 50.0; (●) 6.0 ($C_0 = 1.0 \times 10^{-4}$ M); (□) 2.5 ($C_0 = 5.0 \times 10^{-5}$ M).

of low scavenging of radicals by intermediates. The fitting process completed to minimize the differences between metoprolol theoretical and experimental concentrations led to a rather low value of $k_6 = 3 \times 10^8$ M^{-1} s^{-1}, one order of magnitude below the expected value [7]. Moreover, the model overestimated the hydrogen peroxide conversion rate, indicating that either the promoter phototransformation is not well modelled and/or $HO^\bullet$ are scavenged to a significant extent by generated intermediates.

3.2.2. Percarbonate addition

In order to make the process more attractive from a practical point of view, a different source of hydrogen peroxide was used. Percarbonate is a H_2O_2 carrier in solid form (see Eq. (9)). Percarbonate should offer the same features than H_2O_2 with a safer handling and delivery. Moreover, when applied as $HO^\bullet$ promoter, the only potential drawback of sodium percarbonate could be the scavenging effect exerted by released carbonates according to.

$$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + 3H_2O_2 \quad (9)$$

$$HCO_3^- + HO^\bullet \rightarrow {}^\bullet CO_3^- + H_2O, \quad k = 2 \times 10^7\ M^{-1}\ s^{-1} \quad (10)$$

$$CO_3^= + HO^\bullet \rightarrow {}^\bullet CO_3^- + OH^-, \quad k = 3.7 \times 10^8\ M^{-1}\ s^{-1} \quad (11)$$

In this work several runs were conducted in the presence of varying amounts of percarbonate and keeping constant the rest of operating variables. Additionally, some experiments were conducted by maintaining the ratio percarbonate:metoprolol and changing the initial concentration of the pharmaceutical. Fig. 4 shows the results obtained in the first series. By direct comparison of Figs. 3 and 4 it is inferred that percarbonate has the same oxidising power than liquid hydrogen peroxide, even in the presence of released carbonates. Also, no effect can be appreciated between runs conducted at initial basic pH or circumneutral conditions. Thus, although the

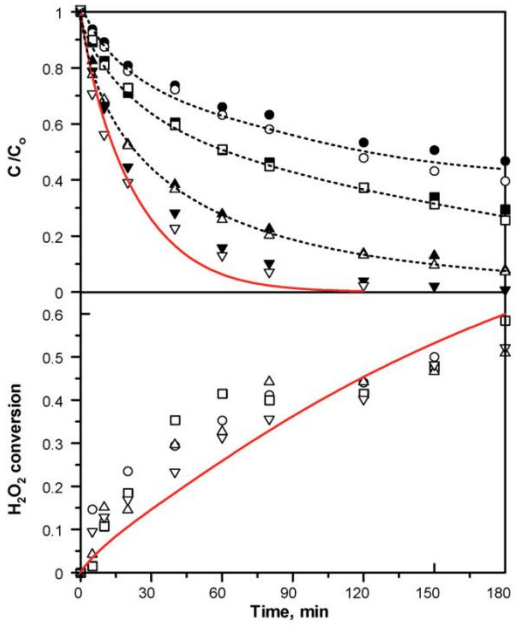


Fig. 4. Percarbonate promoted photolysis of metoprolol. Evolution of normalized metoprolol concentration and hydrogen peroxide conversion. Experimental conditions: pH = 6.0 (open symbols) and pH ≈ 10.0 (solid symbols); T = 295 K, $C_0 = 5.0 \times 10^{-4}$ M, $C_{H_2O_2^{\bullet}}$ ($\times 10^{-4}$ M): (●) 6.8; (■) 12.4; (▲) 33.0; (▼) 65.0 (solid lines correspond to numerical solution of Eqs. (4)–(7) and (9)–(10) at pH 10.0 with $k_6 = 4 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1}).

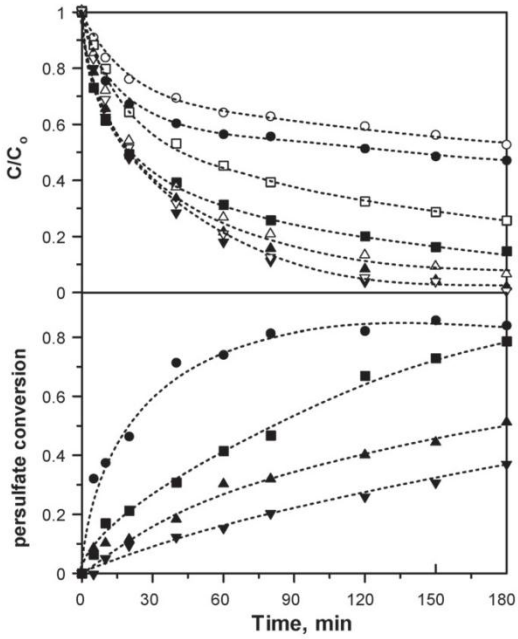


Fig. 5. OXONE® promoted photolysis of metoprolol. Evolution of normalized metoprolol concentration and hydrogen peroxide conversion. Experimental conditions: pH = 6.0 (open symbols) pH ≈ 3.0 (solid symbols); T = 295 K, $C_0 = 5.0 \times 10^{-4}$ M, $C_{OXONE®}$ ($\times 10^3$ M): (●) 1.0; (■) 1.9; (▲) 4.7; (▼) 8.5.

quantum yield of metoprolol is higher at alkaline pH, bicarbonates show a lower scavenging effect than carbonates. Also some CO_2 stripping at circumneutral pH cannot be discarded.

Once more, a new attempt to calculate the value of k_6 was conducted. In this case, the presence of a high amount of carbonates allows for the hypothesis of HO• scavenging preferentially by metoprolol, hydrogen peroxide and carbonates. To ensure the previous hypothesis the experiments with the highest percarbonate:metoprolol ratios at pH 10 were chosen. Hence, this pH involves a higher scavenging effect of carbonates preventing the stripping of CO_2 from carbonic acid equilibrium. The values of k_6 that best fitted the experimental metoprolol concentrations were located in the proximity of 5×10^9 M^{-1} s^{-1}, a normal value reported for the constants of hydroxyl radicals and organic compounds.

Experiments carried out at different initial metoprolol concentration and similar ratio oxidant:pharmaceutical led to lower conversion rates for the experiments conducted with increasing concentrations of metoprolol. Nevertheless, the latter experiments showed a higher metoprolol elimination rate.

TOC conversions after 3 h reached a poor 35% when the best conditions were applied (highest percarbonate concentration). An attempt was conducted to improve this percentage by using a different source of radicals.

3.2.3. Monopersulfate addition

Radical promotion by the peroxymonopersulfate molecule under UV radiation proceeds by scission according to

$$HOOSO_3^- \xrightarrow{h\upsilon} OH^{\bullet} + SO_4^{-\bullet} \quad (12)$$

Hydroxyl and sulfate radicals are responsible of the further oxidation of organics in aqueous medium.

Fig. 5 depicts the results obtained when adding different amounts of OXONE®. Two aspects have to be highlighted. On the one hand, similarly to H_2O_2 and percarbonate, a notorious enhancement of the process is experienced if compared to metoprolol conversion obtained in the absence of promoters. On the other hand, a slight positive effect is evidenced when the initial pH of the solution was acidic (low pH is due to monopersulfate addition). The latter effect is more patent when the lowest OXONE® concentrations were used.

Additionally, the inorganic peroxide conversion was also higher than in the case of the previous promoters. Unfortunately, this was not an indication of higher mineralization, TOC removal did not improve the results obtained when hydrogen peroxide or percarbonates were used. Again, with the aim of enhancing the mineralization level, it was decided to check for the efficacy of the photocatalysis in the presence of titania powder.

3.2.4. Promoted photocatalysis in the presence of TiO_2 and H_2O_2

To check for the potential activity of TiO_2, a control experiment was completed in the presence of 1 g L^{-1} of titanium dioxide. Results are shown in Fig. 6. As observed, TiO_2 exerts a positive effect in the photolysis of metoprolol if compared to results in the absence of the photocatalyst. However, the capacity of this system to reduce the TOC content was still below the expectations for this kind of process (only a scarce 30% mineralization was achieved). Accordingly, to assess any synergistic effect, it was decided to combine the action of TiO_2 and H_2O_2. Fig. 6 shows the results of experiments conducted under different concentrations of promoter and catalyst. As observed, increasing the TiO_2 concentration from 0.25

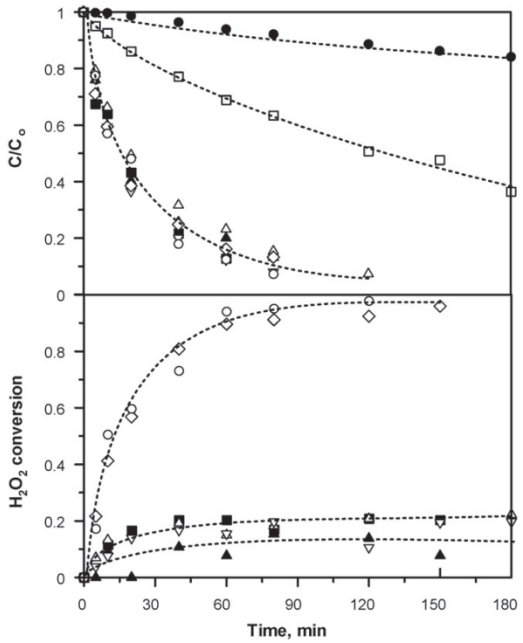


Fig. 6. H_2O_2-promoted photocatalysis of metoprolol. Evolution of normalized metoprolol concentration and hydrogen peroxide conversion. Experimental conditions: pH = 6.0; T = 295 K, C_0 ($\times 10^4$ M), $C_{H_2O_2}$ ($\times 10^3$ M), C_{TiO_2} (g L^{-1}): (●) 5.0, 0.0, 0.0; (□) 5.0, 0.0, 1.0; (▲) 1.0, 1.0, 1.0; (■) 1.0, 1.0, 0.5; (△) 1.0, 1.0, 2.0; (▽) 1.0, 1.0, 0.25; (◇) 1.0, 0.5, 0.5; (○) 1.0, 2.0, 0.5.

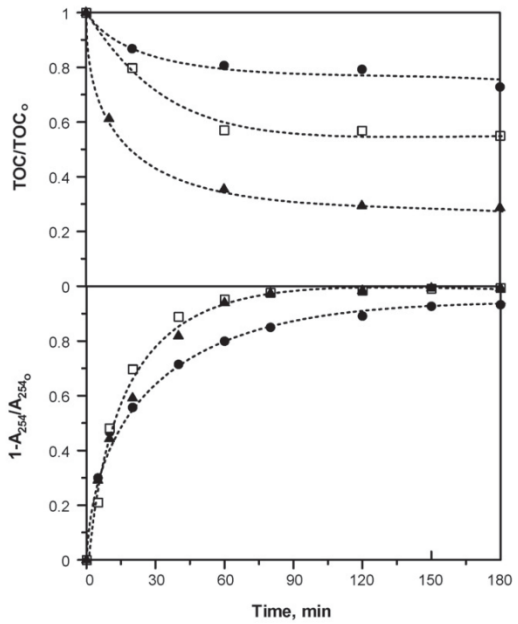


Fig. 7. Photo-Fenton oxidation of metoprolol. Evolution of normalized TOC concentration and absorbance (A_{254}) conversion. Experimental conditions: pH = 4.3; T = 295 K, C_0 = 1 × 10^{-4} M, $C_{Fe^{2+}}$ = 1 × 10^{-4} M; $C_{H_2O_2}$ ($\times 10^3$ M): (●) 1.0; (□) 10.0; (▲) 20.0.

to 2.0 g L^{-1} did not affect the metoprolol reaction rate. Moreover, TOC conversion after 180 min was always similar (in the proximity of 45%) regardless of the photocatalyst concentration used. It could be hypothesised that TiO_2 has no effect in the combined system, however the direct comparison for similar experiments in Figs. 5 and 6 (C_0 = 10^{-4} M and $H_2O_2 \approx 5 \times 10^{-4}$ M) revealed a higher TOC and H_2O_2 conversions when the solid was present.

Also, different amounts of hydrogen peroxide did not result in appreciable variations in metoprolol depletion rate. TOC conversion was 27% for the lowest H_2O_2 concentration (likely the low promoter concentration limited the efficiency of the process) and 35% when the highest H_2O_2 amount was used. In the latter case, at the sight of the high promoter conversion obtained, an increase in the inefficient decomposition/scavenging effect can be considered.

3.2.5. *Promoted photolysis in the presence of Fe^{2+} and H_2O_2 (photo-Fenton)*

In a final attempt to find a suitable oxidation system capable of removing a significant fraction of the organic carbon content the photo-Fenton system was studied. This process is characterised by a continuous regeneration of the Fe(II) species so three simultaneous actions can be contemplated, direct photolysis, hydrogen peroxide photolysis and Fenton's reagent.

Fig. 7 shows the evolution of TOC profiles with time for experiments conducted in the presence of different amounts of H_2O_2. Under the operating conditions used, this system is characterised by an instantaneous metoprolol removal in less than 5 min and an increasing TOC conversion as H_2O_2 initial concentration is raised. Thus, even when high hydrogen peroxide concentrations are used, it seems that the promoter is not in excess. TOC removal rate clearly shows two distinct periods. The first rapid stage proceeds when H_2O_2 is present in solution, in the second stage, TOC removal comes to a halt due to H_2O_2 disappearance. At the best conditions used, a significant 70% TOC elimination is achieved which is accompanied by a sharp decrease in the absorbance at 254 nm. It has to be highlighted that this is the only system capable of continuously decrease the absorbance of the solution from the beginning of the process. For the rest of systems A_{254} always increased along the reaction period. When aggressive conditions were used (UV-C/TiO_2/H_2O_2 system) this parameter showed a Gaussian-like shape, decreasing its value at the end of the experiments.

4. Conclusions

From the results obtained in this study the following conclusions can be derived:

- Metoprolol cannot be considered as a photoreactive compound under UV-C radiation. The values of the molar absorption coefficient (roughly 560 M^{-1} cm^{-1}) and quantum yield (roughly 5×10^{-3} mol Einstein^{-1} at circumneutral pH) indicate a relative recalcitrance to photolytic processes.
- Addition of promoters/photocatalysts significantly increases its degradation rate (i.e. after 180 min, 5×10^{-3} M of H_2O_2 totally eliminates 5×10^{-4} M of metoprolol, compared to 10–20% of conversion achieved in the absence of promoters). However, this increase is not extrapolated to TOC elimination. Mineralization degree observed is rather low in all cases and independently of the promoter used.
- If the H_2O_2-promoted photocatalytic process is applied, results in TOC conversion are notoriously improved to values in the proximity of 45% when the initial metoprolol concentration was

10^{-4} M, $H_2O_2 = 10^{-3}$ M and regardless of the catalyst dose (from 0.25 to 2.0 g L^{-1}).

- The photo-Fenton system shows the highest capability in terms of TOC and absorbance removals. A 70% TOC elimination is achieved when 10^{-4} M of metoprolol were irradiated in the presence of 10^{-4} M in Fe(II) and 0.02 M in H_2O_2.

Acknowledgements

The authors thank the economic support received from the CICYT of Spain and European FEDER Funds through projects CTQ 2006/04745 and CSD20060044.

References

[1] K. Kümmerer, Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York/London, 2001.
[2] C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery, Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions—conception of a database and first results, Water Sci. Technol. 57 (2008) 49–56.
[3] Q.T. Liu, R.I. Cumming, A.D. Sharpe, Photo-induced environmental depletion processes of β-blockers in river waters, Photochem. Photobiol. Sci. 8 (2009) 768–777.
[4] I. Kim, H. Tanaka, Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment, Environ. Int. 35 (2009) 793–802.
[5] I.H. Kim, H. Tanaka, T. Iwasaki, T. Takubo, T. Morioka, Y. Kato, Classification of the degradability of 30 pharmaceuticals in water with ozone, UV and H_2O_2, Water Sci. Technol. 57 (2008) 195–200.
[6] F.J. Benitez, F.J. Real, J.L. Acero, G. Roldan, Removal of selected pharmaceuticals in waters by photochemical processes, J. Chem. Technol. Biotechnol. 84 (2009) 1186–1195.
[7] J. Benner, E. Salhi, T. Ternes, U. von Gunten, Ozonation of reverse osmosis concentrate: kinetics and efficiency of beta blocker oxidation, Water Res. 42 (2008) 3003–3012.
[8] O. Gimeno, M. Carbajo, M.J. López, J.A. Melero, F. Beltrán, F.J. Rivas, Photocatalytic promoted oxidation of phenolic mixtures: an insight into the operating and mechanistic aspects, Water Res. 41 (2007) 4672–4684.
[9] A. Piram, A. Salvador, C. Verne, B. Herbreteau, R. Faure, Photolysis of β-blockers in environmental waters, Chemosphere 73 (2008) 1265–1271.
[10] F.J. Beltran, M. Gonzalez, F.J. Rivas, J. Jaramillo, Application of photochemical reactor models to UV radiation of trichloroethylene in water, Chemosphere 31 (1995) 2873–2885.
[11] F.J. Benitez, J. Beltran-Heredia, T. Gonzalez, J.L. Acero, Photochemical oxidation of protocatechuic acid, Water Res. 28 (1994) 2095–2100.
[12] J. Benner, T.A. Ternes, Ozonation of metoprolol: elucidation of oxidation pathways and major oxidation products, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 5472–5480.

ARTÍCULO III

"UV-C photolysis of endocrine disruptors. The influence of inorganic peroxides"

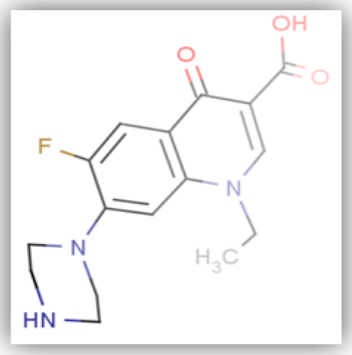
4.4. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN DE NORFLOXACINA, DOXICICLINA Y ÁCIDO MEFENÁMICO

Para completar el estudio de fotolisis de compuestos individuales finalmente se eligieron dos antibióticos (familia de farmacéuticos no tratados anteriormente) y un compuesto con relativo carácter ácido, el ácido mefenámico (pK_a 3.15).

Cada día hay mayor evidencia de que la transferencia horizontal de genes que codifican para la resistencia a antibióticos tiene lugar en la naturaleza entre bacterias patógenas y no patógenas, entre bacterias intestinales -humanas y animales- y entre bacterias intestinales y del suelo. El aumento del número de bacterias resistentes a antibióticos es una amenaza importante al tratamiento efectivo de las enfermedades infecciosas tanto en los humanos como en los animales (LaPara *et al.*, 2011). Hoy día, son conocidos más de 5000 antibióticos diferentes, y la producción mundial excede las 30000 toneladas (http://www.fao.org/docrep/007/y5468s/y5468s02.htm).

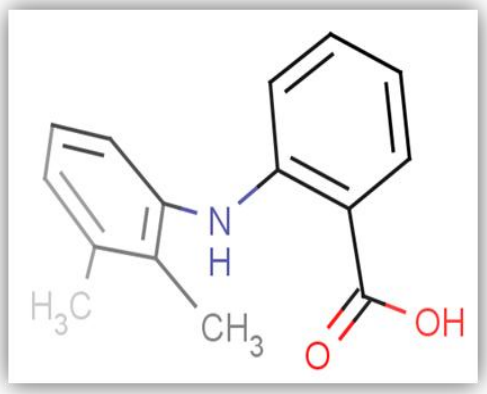
Hay un interés creciente en el transporte, la transformación y los efectos de los antibióticos en el medio ambiente. Luego de su administración, los antibióticos son eliminados más que nada en las aguas residuales. Se constata que aguas residuales sujetas a tratamientos terciarios son aún, una fuente de contaminación de antibióticos y de genes resistentes a su acción, para las aguas superficiales (LaPara *et al.*, 2011).

La Unión Europea (UE) está investigando, a través de tres proyectos: ERAVMIS, (http://www.cranfield.ac.uk/ecochemistry/eravmis); REMPHARMAWATER, (http://www.unina.it/~rmarotta) y POSEIDON (http://www.eu-poseidon.com/) en los que trabajan trece países, técnicas para evitar las importantes y dañinas consecuencias que tienen los antibióticos sobre el medio ambiente.



La norfloxacina (ácido 1-etil-6-fluoro-1,4-dihidro-4-oxo-7-(1-piperacinil)-3-quinolincarboxílico, $C_{16}H_{18}N_3FO_3$) es un antibiótico sintético del grupo de las quinolonas de amplio espectro, indicado casi exclusivamente en el tratamiento de las infecciones urinarias, aunque a veces se indica en el tratamiento de ciertas infecciones estomacales.

La doxiciclina ((2Z,4S,4aR,5S,5aR,6R,12aS)-2-[amino(hidroxi)metiliden]-4-(dimetilamino)-5,10,11,12a-tetrahidroxi-6-metil-4a,5,5a,6-tetrahyidro-4H-tetracen-1,3,12-trione, $C_{22}H_{24}N_2O_8$) es un antibiótico del grupo de las tetraciclinas derivado semisintético de la adritetraciclina de bajo costo y con propiedades farmacocinéticas frecuentemente usada para formulación. Como antibiótico funciona previniendo el crecimiento y propagación de las bacterias Gram (+) y Gram (-).Se utiliza en el tratamiento de infecciones del foro respiratorio y otras.



El ácido mefenámico (ácido 2-(2,3-dimetilfenil) aminobenzoico, $C_{15}H_{15}NO_2$) es un medicamento antiinflamatorio no esteroideo derivado del ácido fenámico, o fenamato, indicado para el tratamiento del dolor leve o moderado.

4.4.1. FOTOLISIS DE NORFLOXACINA, DOXICICLINA Y ÁCIDO MEFENÁMICO

Experimentos de fotolisis de los compuestos considerados mostraron una fotoactividad reducida con conversiones moderadas tras dos horas de reacción.

A partir de las curvas concentración versus tiempo (figura 1), se puede obtener el rendimiento cuántico de los compuestos en estudio mediante dos métodos diferentes, uno integral y otro numérico.

Teniendo en cuenta la ecuación general de fotolisis de un compuesto *i*:

$$-\frac{dC_i(t)}{dt} = \phi_i \cdot \frac{\varepsilon_i C_i(t)}{A_{254mm}(t)} I_0 \left[1 - \exp\left(-2{,}303 . LA_{254mm}(t)\right)\right] \qquad (4.10)$$

Para t=0 se cumple $\varepsilon_i C_i(t) \approx A_{254nm}(t)$ *(4.11)*

Y por tanto la ecuación *(4.10)* puede integrarse para dar:

$$C_{i_0} - C_i(t) - \frac{1}{\varepsilon_i}\ln\left[\frac{1-\exp\left(-\varepsilon_i C_{i_0}\right)}{1-\exp(-\varepsilon_i C_i(t))}\right] = \phi_i I_0 t \qquad (4.12)$$

Donde $\varepsilon_i = 2{,}303\varepsilon_i L$ *(4.13)*

Por otro lado la ecuación *(4.10)* puede ser integrada de forma numérica tal como se ha realizado en anteriores casos. Ambos métodos conducen a resultados similares, aunque en el caso del método integral la expresión *(4.12)* solo pudo ser aplicada a los puntos experimentales iniciales (tabla 4.2).

Tabela 4.2. Absortividad y rendimiento cuántico a 254nm para los compuestos investigados.

Compuesto (método)	**ϕ_i x 10^3 molE^{-1}**	**ε_i x 10^{-4} dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}**
Norfloxacina (integral)	3,4 ±0,3 (pH 5,5)	1,03 (pH 2), 1,08 (pH 3,7), 1,60 (pH 6,0), 1,54 (pH 8,8), 1,53 (pH 10,0)
Norfloxacina (numérico)	3,2 ±0,3 (pH 5,5)	
Doxiciclina (integral)	1,1 ±0,2 (pH 3,5)	15,1 (pH 2), 12,2 (pH 3,7), 12,5 (pH 6,0), 12,5 (pH 8,8), 15,7 (pH 10,0)
Doxiciclina (numérico)	1,2 ±0,3 (pH 3,5)	
Ácido mefenámico (integral)	4,7 ±1,4 (pH 10)	0,55 (pH 12,7), 0,55 (pH 10,2)
Ácido mefenámico (numérico)	4,2 ±0,8 (pH 10)	

4.4.2. FOTOLISIS DE NORFLOXACINA, DOXICICLINA Y ÁCIDO MEFENÁMICO EN PRESENCIA DE PROMOTORES

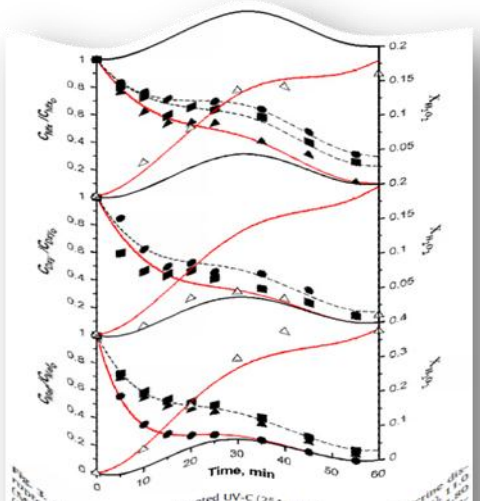


Fig. 3. Hydrogen peroxide promoted UV-C (254 nm) photolysis of endocrine disruptors. Experimental conditions: $C_0 = 10.0 \times 10^{-5}$ M; pH_0 7.0 (Nfx), 4.0 (Dxy), 11.0 (Mfn); $C_{H_2O_2}$ = (M × 10^3): ●, 1.25 (Nfx), 2.00 (Dxy), 0.59 (Mfn); ■, 1.80 (Nfx), 2.20 °C; $C_{H_2O_2}$ = (M × 10^3): ▲, 2.68 (Nfx), 2.82 (Mfn). Solid lines = model calculations, according to Eqs. (12)–(14) (only runs with the highest H_2O_2 concentration are modelled).

La adición de peróxido de hidrógeno mejoró de forma significativa la conversión de los compuestos farmacéuticos estudiados, no así el grado de mineralización que únicamente dio lugar a la eliminación de unas cuantas ppm de COT.

Teniendo en cuenta los experimentos realizados con la mayor concentración de peróxido de hidrógeno es posible plantear un mecanismo simple de reacción para obtener una aproximación de la constante de reacción entre los compuestos y el radical hidroxilo. Para estos experimentos se asume que las principales especies que consumen radicales son el peróxido y la sustancia farmacéutica de partida.

$$-\frac{dC_{EDC}(t)}{dt} = \phi_{EDC}\frac{\varepsilon_{EDC}C_{EDC}(t)}{A_{254\,nm}(t)}I_0[1-\exp(-2.303\,LA_{254\,nm}(t))] + k_9C_{EDC}(t)C_{HO^\bullet}(t) \quad (12)$$

$$-\frac{dC_{H_2O_2}(t)}{dt} = \phi_{H_2O_2}\frac{\varepsilon_{H_2O_2}C_{H_2O_2}(t)}{A_{254\,nm}(t)}I_0[1-\exp(-2.303\,LA_{254\,nm}(t))] + k_{10}C_{H_2O_2}(t)C_{HO^\bullet}(t) \quad (13)$$

$$\frac{dC_{HO^\bullet}(t)}{dt} = 2\phi_{H_2O_2}\frac{\varepsilon_{H_2O_2}C_{H_2O_2}(t)}{A_{254\,nm}(t)}I_0[1-\exp(-2.303\,LA_{254\,nm}(t))] - k_9C_{EDC}(t)C_{HO^\bullet}(t) - k_{10}C_{H_2O_2}(t)C_{HO^\bullet}(t) - k_{11}C_{Products}(t)C_{HO^\bullet}(t) \quad (14)$$

Mediante el anterior mecanismo propuesto se simula de manera aceptable tanto la conversión del compuesto de partida como la descomposición del peróxido de hidrógeno, con la excepción de la doxiciclina.

En un intento por mejorar la mineralización se sustituyó el promotor de radicales usándose monopersulfato potásico en vez de peróxido de hidrógeno. Los resultados mostraron cierta actividad de la molécula de monopersulfato en ausencia de radiación y una mejora del proceso en comparación a la fotolisis simple. No obstante, una vez más la eliminación de COT fue limitada.

Journal of Hazardous Materials 174 (2010) 393–397

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

UV-C photolysis of endocrine disruptors. The influence of inorganic peroxides

Javier Rivas*, Olga Gimeno, Teresa Borralho, Maria Carbajo

Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 July 2009
Received in revised form
10 September 2009
Accepted 13 September 2009
Available online 19 September 2009

Keywords:
Norfloxacin
Doxycycline
Mefenamic acid
Photolysis
Quantum yield
Hydrogen peroxide
Oxone®

ABSTRACT

Norfloxacin, doxycycline and mefenamic acid have been photolysed with UV-C radiation (254 nm) in the presence and absence of inorganic peroxides (hydrogen peroxide or sodium monopersulfate). Quantum yields in the range $(1.1–4.5) \times 10^{-3}$ mol Einstein^{-1} indicate the low photo-reactivity of these pharmaceuticals. Inorganic peroxides considerably enhanced the contaminants conversion, although no appreciable mineralization could be obtained. A simplistic reaction mechanism for the hydrogen peroxide promoted experiments allowed for a rough estimation of the rate constant between hydroxyl radicals and norfloxacin ($k > 1 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1}), doxycycline ($k > 1.5 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1}) and mefenamic acid ($k > 11.0 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1}).

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Water treatment describes those processes used to make water more acceptable for a predetermined end-use. These can include use as drinking water, industrial processes, medical and many other applications. The final goal of all water treatment processes is to remove existing contaminants in the water bulk, or reduce the concentration of such contaminants so water becomes suitable for its desired end-use. UV-C irradiation is becoming an attractive technology in water treatment facilities due to several advantages. Thus, UV is a relatively safe technology, no dangerous chemicals need to be handled or monitored, if the adequate dose is applied, disinfection is normally immediate and shows a low initial investment cost and a low operating costs [1]. However, when pollutants with low molar adsorptivity and/or quantum yield are considered, the possibility of adding free radical promoters should be contemplated [2]. Inorganic peroxides are a source of radicals when exposed to radiation of enough energy:

$$\mathrm{MOOH} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{MO}^{\bullet} + \mathrm{HO}^{\bullet} \quad (1)$$

The radicals formed in Eq. (1) are responsible of the further oxidation of pollutants present in water.

In this work the UV-C photolysis at 254 nm of three contaminants potentially catalogued as "endocrine disruptors" has been assessed. Also, the effect of two free radical promoters, namely hydrogen peroxide and sodium monopersulfate has also been investigated.

According to EPA's working definition [3], endocrine disruptors compounds (EDCs) "interfere with the synthesis, secretion, transport, binding, action, or elimination of natural hormones in the body that are responsible for the maintenance of homeostasis (normal cell metabolism), reproduction, development, and/or behavior". Some EDCs are not completely eliminated by the conventional treatments applied in water and wastewater purification [4], as a consequence, information and investigation of alternative elimination technologies is required [5,6].

2. Experimental

Experiments were carried out in a 1 L glass annular jacketed photochemical reactor (see Fig. 1) already described elsewhere [7]. An oxygen stream was fed through a porous plate situated at the reactor bottom. Water pumped from a thermostatic bath circulated through the reactor jacket to ensure a constant temperature inside the reactor.

A 15 W HERAEUS low pressure mercury vapour lamp was used for experiments carried out by using UV-C radiation (254 nm). Actinometry experiments with hydrogen peroxide [7] allowed for the calculation of the incident radiation intensity per

* Corresponding author. Tel.: +34 924 289385; fax: +34 924 289385.
E-mail address: fjrivas@unex.es (J. Rivas).

0304-3894/$ – see front matter © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.065

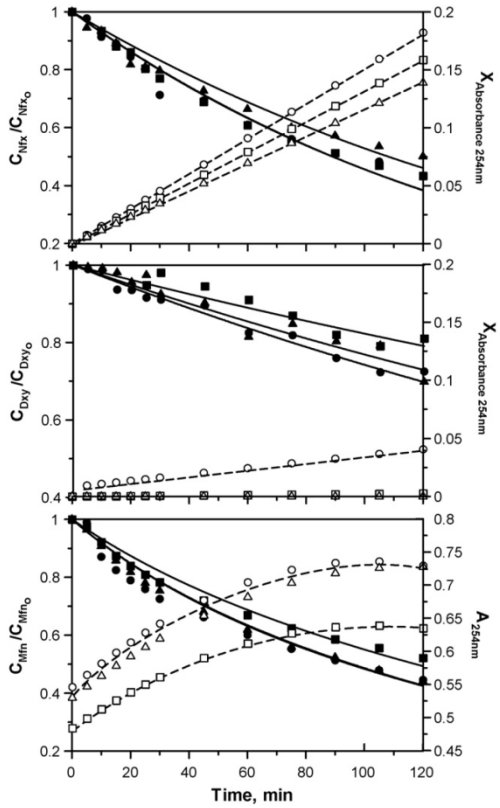


Fig. 1. UV-C (254 nm) photolysis of endocrine disruptors (experiments in triplicate). Experimental conditions: $C_o = 10.0 \times 10^{-5}$ M; pH_o 5.5 (Nfx), 3.5 (Dxy), 10.0 (Mfn), $T = 20\,^{\circ}C$. Solid lines = model calculations according to Eq. (2).

volume $I_o = 3.3 \times 10^{-6}\,E\,L^{-1}\,s^{-1}$ and radiation pathlength in the reactor $L = 3$ cm.

Norfloxacin (Nfx), doxycycline (Dxy) and mefenamic acid (Mfn) were purchased from Aldrich and used as received. EDC's concentrations were quantified by UV absorption at 260 nm for norfloxacin and 280 nm for doxycycline and mefenamic acid. A high-performance liquid chromatograph (Agilent Technologies, series 1100) equipped with a Kromasil 100 C-18 (15 × 0.4) column by Teknochroma was used. The analysis was performed in isocratic mode. The mobile phase used was a mixture of acetonitrile/water 85:15.

The total organic carbon content (TOC) of the samples was measured using a Shimazdu TOC-V_{CSH} analyzer. Peroxide/monopersulfate evolution was monitored by iodometric titration. The pH of the solution was measured with a Crison 507 pH-meter. Absorbance of samples at 254 nm was monitored by a Thermo Spectronic Helios α spectrophotometer.

3. Results and discussion

3.1. Photolysis of EDCs. Quantum yield determination

To assess the photo-reactivity of the studied EDCs, norfloxacin (Nfx), doxycycline (Dxy) and mefenamic acid (Mfn) were separately irradiated at 254 nm. Results are shown in Fig. 1 where the evolution of normalized disruptor concentrations, conversion of absorbance at 254 nm ($X_{Absorbance\ 254\,nm}$) and absorbance at 254 nm ($A_{254\,nm}$) are displayed.

As illustrated in Fig. 1, none of the EDCs studied presents a high reactivity when radiation was applied. After 2 h of treatment approximately 50% of norfloxacin and mefenamic acid were removed while roughly 20% of doxycycline was eliminated.

No mineralization (results not shown) was observed in any case. Solution absorbance did not significantly change throughout the photolytic process. Thus, a slight decrease was observed when irradiating norfloxacin while no appreciable variation was experienced in the case of doxycycline. A moderate increase in absorbance was observed when photolysing mefenamic acid. An increase in the absorbance at 254 nm is due to the higher molar absorptivity of intermediates formed if compared to the photolysed parent compound.

The capacity of a substance to undergo a photolytic reaction does depend on two main factors, namely the molar absorptivity and the quantum yield. The latter parameter indicates the efficiency of absorbed photons to decompose the irradiated substance.

The quantum yield in photolytic experiments was calculated by integration of Eq. (2). This equation describes the photodecomposition of a generic compound of concentration $C_i(t)$ in a discontinuous batch reactor [8]:

$$-\frac{dC_i(t)}{dt} = \phi_i \frac{\varepsilon_i C_i(t)}{A_{254\,nm}(t)} I_o[1 - \exp(-2.303\,L\,A_{254\,nm}(t))] \quad (2)$$

where φ_i and ε_i are the quantum yield and molar absorptivity at 254 nm of compound i, respectively. $A_{254\,nm}(t)$ accounts for the absorption of UV light of all the species present in solution. The latter term was monitored along the experiments (see Fig. 1) and fitted to a mathematical expression.

Previously to the application of Eq. (2), the molar absorptivities of norfloxacin, doxycycline and mefenamic acid were determined at different pH conditions. Results are shown in Table 1. Differences found in ε_i depending on pH can be attributed to the predominance of the distinct forms of the disruptor studied (protonated, non-dissociated or dissociated). Hence, in the case of norfloxacin, the first pK_a of 6.26 explains the increase of the molar absorptivity at basic pH if compared to values found at acidic or circumneutral conditions. When doxycycline is considered, three pK_a values can be found in the literature. The first one between 2.8 and 3.3 corresponds to the hydroxyl groups, the second one in the range 7.2–7.8 corresponds to the phenolic groups while the third one in the interval 9.1–9.7 is attributable to amino groups. Values in Table 1 indicate the different absorptivity at acidic pH, neutral conditions and basic pH, similarly to the values of the different pK_as.

Now, from Eq. (2), the only adjustable/unknown parameter is φ_i. Two different approaches were used to integrate expression (2). In a first attempt, the differential equation was applied to the beginning of the process. At low reaction times, it is supposed that the following approximation $\varepsilon_i C_i(t) \approx A_{254\,nm}(t)$ can be considered, i.e., the absorption of radiation is manly due to the parent compound (intermediate light absorption can be neglected). Under these circumstances, analytical integration of the kinetic equation leads to (the subscript "o" indicates time zero):

$$C_{i_o} - C_i(t) - \frac{1}{\xi} \ln\left[\frac{1 - \exp(-\xi \times C_{i_o})}{1 - \exp(-\xi \times C_i(t))}\right] = \phi_i \times I_o \times t \quad (3)$$

where

$$\xi = 2.303 \times \varepsilon_i \times L \quad (4)$$

Eq. (3) is the base of the so-called integral method of quantum yield determination [9].

Table 1
Molar absorptivity and quantum yield determination at 254 nm of investigated EDCs.

Compound (method)	Φ, $\times 10^3$ mol E^{-1}	ε, $\times 10^{-4}$ L mol^{-1} cm^{-1}
Norfloxacin (integral) Norfloxacin (numerical)	3.4 ± 0.3 (pH 5.5) 3.2 ± 0.3 (pH 5.5)	1.03 (pH 2), 1.08 (pH 3.7), 1.60 (pH 6.0), 1.54 (pH 8.8), 1.53 (pH 10.0)
Doxycycline (integral) Doxycycline (numerical)	1.1 ± 0.2 (pH 3.5) 1.2 ± 0.3 (pH 3.5)	15.1 (pH 2), 12.2 (pH 3.7), 12.5 (pH 6.0), 12.5 (pH 8.8), 15.7 (pH 10.0)
Mefenamic acid (integral) Mefenamic acid (numerical)	4.7 ± 1.4 (pH 10.0) 4.2 ± 0.8 (pH 10.0)	0.55 (pH 12.7), 0.55 (pH 10.2)

A plot of the left member in Eq. (3) versus time should lead to a straight line of slope $\varphi_i \times I_o$, provided that the aforementioned approximation $\varepsilon_i C_i(t) \approx A_{254\,\mathrm{nm}}(t)$ holds.

Fig. 2 depicts the different plots obtained and the time period applicable when considering the integral method of quantum yield calculation. From Fig. 2 it is observed how Eq. (3) is valid for the first 10–25 min in the case of norfloxacin and mefenamic acid while the low photoactivity of doxycycline allows for the application of expression (3) during the whole reaction period considered in this study. The average calculated values of φ_i in triplicate experiments are shown in Table 1.

A second attempt to calculate the quantum yield values was carried out by numerical integration of Eq. (2) (numerical method). Thus, $A_{254\,\mathrm{nm}}(t)$ was fitted to a simple mathematical expression and the fourth order Runge Kutta method was thereafter applied. To initiate the mathematical algorithm, a supposed value for φ_i was assigned. Next, the Excel addin SOLVER minimized the squared differences between calculated and experimental concentrations of the considered pollutant. Table 1 shows the results obtained while Fig. 1 depicts the theoretical calculated profiles. Both methodologies (integral and numerical) lead to similar results. The relatively low values of φ_i for the three EDCs studied confirm the recalcitrant nature to photodecomposition. Accordingly, a more aggressive

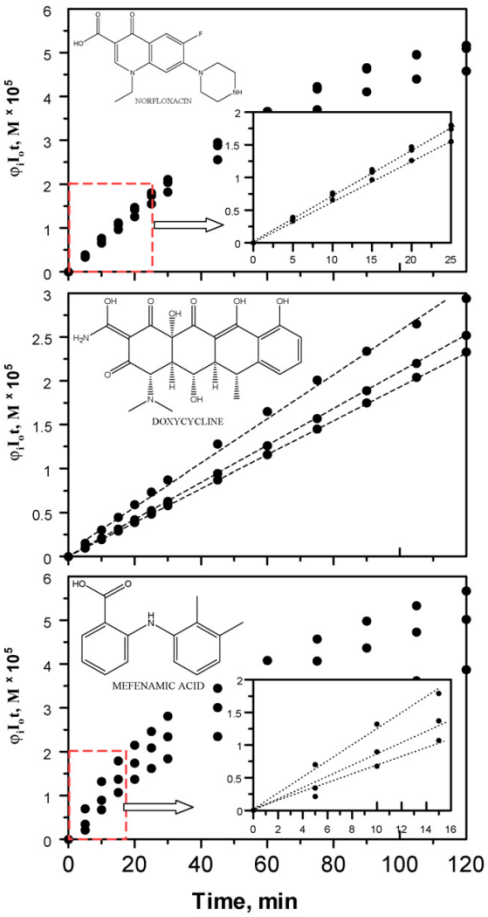


Fig. 2. UV-C (254 nm) photolysis of endocrine disruptors (experiments in triplicate). Application of Eq. (3) to experiments shown in Fig. 1.

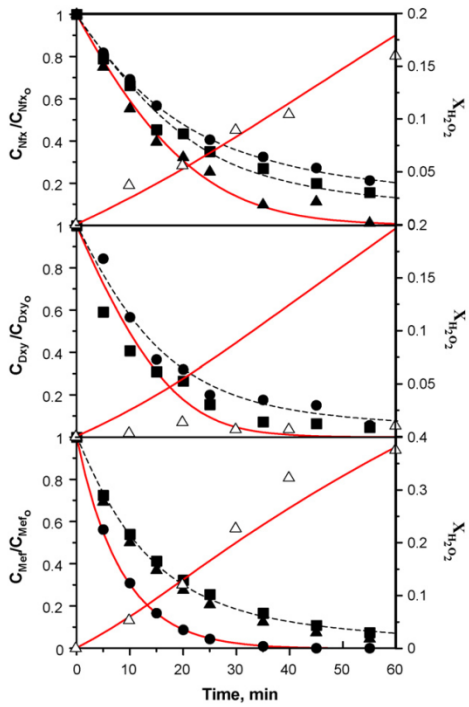


Fig. 3. Hydrogen peroxide promoted UV-C (254 nm) photolysis of endocrine disruptors. Experimental conditions: $C_o = 10.0 \times 10^{-5}$ M; pH$_o$ 7.0 (Nfx), 4.0 (Dxy), 11.0 (Mfn), $T = 20\,^{\circ}$C; $C_{H_2O_2\ o} = (M \times 10^3)$: ●, 1.25 (Nfx), 2.00 (Dxy), 0.59 (Mfn); ■, 1.80 (Nfx), 2.92 (Dxy), 1.35 (Mfn); ▲, 2.68 (Nfx), 2.82 (Mfn). Solid lines = model calculations according to Eqs. (12)–(14) (only runs with the highest H_2O_2 concentration are modelled).

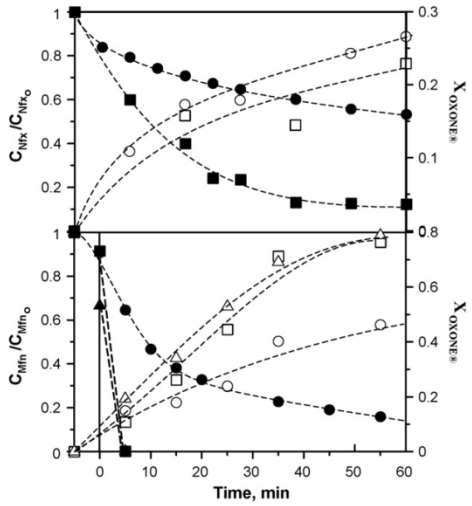


Fig. 4. OXONE® promoted UV-C (254 nm) photolysis of endocrine disruptors. Experimental conditions: $C_o = 10.0 \times 10^{-5}$ M; pH_o 8.0 (Nfx), 11.0 (Mfn), $T = 20\,^{\circ}C$; $C_{OXONE®\ o} = (M \times 10^4)$: ●, 3.1 (Nfx), 1.7 (Mfn); ■, 3.7 (Nfx), 4.9 (Mfn); ▲, 7.8 (Nfx), 5.6 (Mfn).

treatment is recommended. Use of peroxides was, consequently, tested.

3.2. Peroxide promoted photolysis of EDCs

3.2.1. Use of hydrogen peroxide

Experiments conducted by using different concentrations of hydrogen peroxide were carried out in the presence of UV radiation. Fig. 3 shows the results obtained in these runs (EDCs normalized concentration and peroxide conversion). As observed, hydrogen peroxide significantly enhanced the conversion rate of the EDCs considered in this study. Hydroxyl radicals generated after H_2O_2 photodecomposition steadily react with organics leading to oxygenated species. Nevertheless, in spite of the notorious improvement in EDC's oxidation experienced, no statistically appreciable mineralization of the contaminants could be achieved. TOC values hardly decreased 2–3 ppm at the end of the process.

Under the experimental conditions used, the fraction of light absorbed by hydrogen peroxide is significantly lower than the fraction absorbed by the pharmaceutical considered, thus, for instance, in the case of norfloxacin, for an initial H_2O_2 concentration of 2.68×10^{-3} M it follows that:

$$F_{H_2O_2}|_{t=0} = \frac{\varepsilon_{H_2O_2} \times C_{H_2O_2}}{\sum_j \varepsilon_j \times C_j} = \frac{19 \times 26.8}{19 \times 26.8 + 16,000 \times 1} \times 100 = 3.1\% \quad (5)$$

However, the phototransformation of hydrogen peroxide is much faster than that of norfloxacin, allowing for the generation of a sufficient amount of hydroxyl radicals:

$$\left.\frac{-dC_{H_2O_2}/dt}{-dC_{Nfx}/dt}\right|_{t=0} = \frac{\phi_{H_2O_2} \times \varepsilon_{H_2O_2} \times C_{H_2O_2}}{\phi_{Nfx} \times \varepsilon_{Nfx} \times C_{Nfx}} = 4.8 \quad (6)$$

As stated previously the base of the system UV/H_2O_2 is the photodecomposition of hydrogen peroxide, the rest of main reactions that can be considered in this system complete the following mechanism:

$$\text{EDC (norfloxacin, doxycycline, mefenamic acid)} \xrightarrow{h\nu} \text{Photolytic products} \quad (7)$$

$$H_2O_2/HO_2^- \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet \quad (8)$$

$$HO^\bullet + \text{EDC} \rightarrow \text{Products} \quad (9)$$

$$HO^\bullet + H_2O_2/HO_2^- \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet \quad (10)$$

$$HO^\bullet + \text{Products} \rightarrow \text{Endproducts} \quad (11)$$

Reactions (7)–(11) constitute an oversimplified reaction mechanism leading to the following set of differential equations:

$$-\frac{dC_{EDC}(t)}{dt} = \phi_{EDC}\frac{\varepsilon_{EDC}C_{EDC}(t)}{A_{254\,nm}(t)}I_o[1 - \exp(-2.303\,L\,A_{254\,nm}(t))] + k_9 C_{EDC}(t)C_{HO^\bullet}(t) \quad (12)$$

$$-\frac{dC_{H_2O_2}(t)}{dt} = \phi_{H_2O_2}\frac{\varepsilon_{H_2O_2}C_{H_2O_2}(t)}{A_{254\,nm}(t)}I_o[1 - \exp(-2.303\,L\,A_{254\,nm}(t))] + k_{10}C_{H_2O_2}(t)C_{HO^\bullet}(t) \quad (13)$$

$$\frac{dC_{HO^\bullet}(t)}{dt} = 2\phi_{H_2O_2}\frac{\varepsilon_{H_2O_2}C_{H_2O_2}(t)}{A_{254\,nm}(t)}I_o[1 - \exp(-2.303\,L\,A_{254\,nm}(t))] - k_9 C_{EDC}(t)C_{HO^\bullet}(t) - k_{10}C_{H_2O_2}(t)C_{HO^\bullet}(t) - k_{11}C_{Products}(t)C_{HO^\bullet}(t) \quad (14)$$

Eqs. (12)–(14) could be numerically solved to make a rough estimation of k_9. However, since the nature and amount of products competing to trap hydroxyl radicals are unknown, it was assumed that:

$$k_9 C_{EDC}(t)C_{HO^\bullet}(t) + k_{10}C_{H_2O_2}(t)C_{HO^\bullet}(t) \gg k_{11}C_{Products}(t)C_{HO^\bullet}(t) \quad (15)$$

To minimize the errors associated to the previous assumption, only the experiments with the highest hydrogen peroxide concentration (highest value of $k_{10}C_{H_2O_2}(t)C_{HO^\bullet}(t)$) were taken into consideration. Obviously, as stated previously, Eqs. (12)–(14) are oversimplified reaction mechanism and kinetic parameters derived from its application should be considered as a rough approximation of actual rate constants. Fig. 3 shows a good fitting of the calculated EDC's concentration and experimental values regardless of the contaminant considered. Additionally, hydrogen peroxide evolution is also quite well modelled with the exception of the doxycycline experiment. In the latter case, an abnormal low consumption of the peroxide was experienced, suggesting the generation of this species along the oxidation period. Fitting values for k_9 of 1.0, 1.5 and $11.0 \times 10^9\ M^{-1}\,s^{-1}$ for norfloxacin, doxycycline and mefenamic acid, respectively, indicate that the actual values of the rate constants between these EDCs and $HO^\bullet$ should be higher than the previous figures.

3.2.2. Use of sodium monopersulfate (OXONE®)

In an attempt to improve the mineralization degree of the photolytic process, a different promoter was used, i.e. sodium monopersulfate. OXONE® shows a higher quantum yield than hydrogen peroxide, although a slightly lower molar absortivity ($12.5\,M^{-1}\,cm^{-1}$ and $2.9 \pm 0.2\,mol\,E^{-1}$ for the monopersulfate molecule). Fig. 4 displays the evolution profiles of the photolysis of norfloxacin and mefenamic acid in the presence of OXONE® and the

conversion of the latter. Doxycycline could not be monitored with this system because this pharmaceutical instantaneously decomposed in the presence of monopersulfate with no need of UV radiation. A possible explanation could be based on the direct reaction of molecular monopersulfate with doxycycline, similarly to the reaction of benzaldehyde proposed by Renganathan and Maruthamuthu [10].

As observed in Fig. 4, norfloxacin is efficiently eliminated when OXONE® concentration is at least of the order 7.8×10^{-4} M. When the promoter concentration is halved, no significant improvement in comparison to the non-promoted experiment was experienced. A similar behavior was obtained in the case of mefenamic acid, although some points should be highlighted. Hence, just a concentration of 1.7×10^{-4} M in OXONE® is enough to significantly enhance the simple photolytic process of mefenamic acid. Moreover, even in the absence of light (in 5 min), mefenamic acid is partially removed from water (i.e. when OXONE® initial concentration was set to 5.6×10^{-4} M, mefenamic acid initial concentration decreased a 34% before the UV lamp was turned on). When OXONE® concentration was sufficiently high, mefenamic acid was eliminated in less than 5 min after switching on the UV lamp. It is hypothesised that, similarly to the cobalt mediated decomposition of monopersulfate, basic pH favours the photo-excission of the monopersulfate molecule to give the corresponding radicals. Unfortunately, neither in norfloxacin nor in mefenamic acid photoprocesses, TOC conversion led to promising results (just a few ppm were eliminated).

4. Conclusions

From the previous investigation the following conclusions could be derived:

- Norfloxacin, doxycycline and mefenamic acid present low photoreactivity when UV-C radiation at 254 nm is applied.
- Addition of free radical promoters (hydrogen peroxide or OXONE®) significantly enhances the pharmaceuticals conversion.
- None of the processes tested could achieve acceptable mineralization levels.

Acknowledgments

The authors thank the economic support received from the CICYT of Spain and European FEDER Funds through projects CTQ 2006/04745 and CSD20060044.

References

[1] http://www.lenntech.com, visited in July 2009.
[2] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, M.I. Maldonado, Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species, App. Catal. B: Environ. 17 (1998) 347–356.
[3] http://extoxnet.orst.edu/faqs/pesticide/endocrine.htm, visited in July 2009.
[4] S. Esplugas, D. Bila, L. Krause, M. Dezotti, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, J. Hazard. Mater. 149 (2007) 631–642.
[5] Z.H. Liu, Y. Kanjo, S. Mizutani, Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment—physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review, Sci. Total Environ. 407 (2009) 731–748.
[6] I. Gu□ltekin, N.H. Ince, Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes, J. Environ. Manage. 85 (2007) 816–832.
[7] F.J. Beltrán, G. Ovejero, J.F. García-Araya, F.J. Rivas, Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2 UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 1607–1615.
[8] D. Vogna, R. Marotta, R. Andreozzi, A. Napolitano, M. d'Ischia, Kinetic and chemical assessment of the UV/H_2O_2 treatment of antipiletptic drug carbamazepine, Chemosphere 54 (2004) 497–505.
[9] J. Rivas, F.J. Beltrán, B. Acedo, Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification, J. Hazard. Mater. 75 (2000) 89–98.
[10] R. Renganathan, P. Maruthamuthu, Kinetics and mechanism of oxidation of aromatic aldehydes by peroxomonosulphate, J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 11 (1986) 285–289.

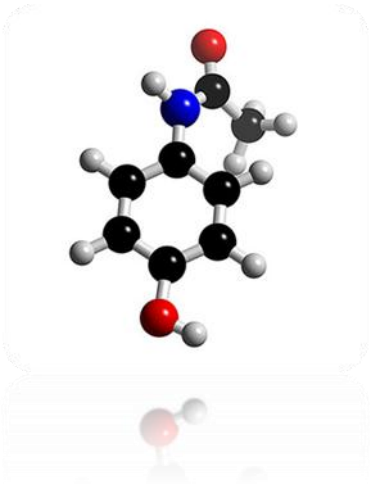
ARTÍCULO IV

"UV-C and UV-C /peroxide elimination of selected pharmaceuticals in secondary effluents"

4.5. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN DE MEZCLAS DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS

Hasta ahora, en este proyecto de investigación se ha abordado el comportamiento de compuestos farmacéuticos de forma individual al ser sometidos a diferentes procesos de oxidación basados en la radiación ultravioleta. Sin embargo, lo habitual es encontrar varios de estos compuestos de forma simultánea en un efluente real (Oller *et al.*, 2011).

A la hora de aplicar tratamientos oxidantes, la presencia de diferentes compuestos en una matriz acuosa puede tener efectos contrapuestos. Así, un incremento en el número de contaminantes puede dar lugar a un efecto negativo por un efecto competitivo por el o los agentes oxidantes. Por otra parte, compuestos fácilmente oxidables pueden ejercer un efecto sinérgico sobre aquellos más recalcitrantes a través de diversos caminos como la generación de radicales orgánicos, sensitización, etc. (Oller *et al.*, 2011).



Debido a ello, se decidió estudiar el comportamiento de una mezcla de cinco compuestos farmacéuticos cuya presencia habitual o propiedades específicas son parámetros a tener en cuenta a la hora de aplicar un tratamiento eficaz. En este proyecto se incluyeron el acetaminofeno, la antipirina y el ketorolac por ser analgésicos de uso cotidiano y por tanto su presencia en aguas residuales es más que probable. Se continuó a probar la doxiciclina como representante de los antibióticos.

La cafeína es tan abundante y persistente en aguas residuales que a menudo se usa como indicador de la contaminación en las mismas debido a su carácter únicamente antropogénico (Hillebrand *et al.*, 2012).

4.5.1. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FOTOLÍTICOS

En experimentos previos de fotolisis de compuestos individuales se determinaron los parámetros fotolíticos que caracterizan la reacitvidad de un compuesto sometido a la acción de la radiación. De nuevo se utilizó la ecuación *(4.10):*

Table 1. Molar extinction coefficients of pharmaceuticals (ε_{Pharm}, $M^{-1}\cdot cm^{-1}$).

pH	*Acetaminopheno*	Caffeine	Antipyrine	Doxycycline	Ketorolac
2	*8054*	3465	5640	14209	6520
4	*8191*	3842	8484	11606	6335
5	*8242*	4266	*6382*	12320	6897
6	*8095*	*4807*	8386	12129	6368
8	*8284*	3921	8294	13540	6535
10	*10879*	3709	8403	15730	6373

Previamente, al cálculo del rendimiento cuántico se determinaron los coeficientes de extinción molar a diferentes pHs. En la tabla 1 se muestran los valores obtenidos que sugieren un incremento en el coeficiente de extinción molar para valores por encima del pK_a en los casos de acetaminofeno, doxiciclina y antipirina.

Los experimentos para el cálculo del rendimiento cuántico se llevaron a cabo tanto en una corriente de aire como de oxígeno. La integración numérica de la ecuación *(4.10)* dio como resultado una influencia positiva de la concentración de oxígeno con la única excepción del ketorolac.

Table 2. Apparent quantum yield (mmol·Einstein^{-1}) of pharmaceuticals at pH 5.5 - 6.0.

Bubbling gas	Acetaminopheno	Caffeine	Antipyrine	Doxycycline	Ketorolac
air	1.8 ± 0.3	1.8 ± 0.3	4.1 ± 0.6	1.1 ± 0.5	6.0 ± 0.4
oxygen	5.0 ± 0.1	13.5 ± 0.2	35.1 ± 0.1	1.5 ± 0.2	6.0 ± 0.8
oxygen[a]	4.9 ± 1.3	2.1 ± 0.8	31.1 ± 16.0	5.0 ± 3.2	3.5 ± 1.4

[a] From competitive experiments

El efecto positivo de la concentración de oxígeno fue especialmente notorio en los casos de antipirina y cafeína con incrementos del rendimiento cuántico de un 850% y 750% respectivamente.

4.5.2. FOTOLISIS DE UNA MEZCLA DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN AGUA ULTRAPURA

Con objeto de investigar la posible existencia de efectos sinérgicos o inhibidores que unas sustancias pudieran ejercer sobre el resto, la mezcla de cinco compuestos

farmacéuticos fue irradiada en agua ultrapura. La figura 2 muestra los resultados obtenidos.

La aplicación del proceso fotolítico a la mezcla de compuestos permite la utilización de un método competitivo para corroborar los valores de rendimiento cuántico previamente obtenidos. En este sentido, cuando dos o más sustancias son irradiadas se cumple la ecuación *(4.14)* donde una sustancia de referencia es usada con rendimiento cuántico conocido.

$$\frac{dC_{Farm}}{dC_{Ref}} = \frac{\phi_{Farm}}{\phi_{Ref}} \frac{\varepsilon_{Farm} C_{Farm}}{\varepsilon_{Ref} C_{Ref}} \Rightarrow \ln \frac{C_{Farm}}{C_{Farm^{\circ}}} = \frac{\phi_{Farm} \varepsilon_{Farm}}{\phi_{Ref} \varepsilon_{Ref}} \ln \frac{C_{Ref}}{C_{Ref_0}} \qquad (4.14)$$

En la figura 3 se muestra el rendimiento cuántico obtenido para los cinco compuestos farmacéuticos en estudio cambiando sucesivamente la sustancia tomada como referencia.

Con alguna excepción (cafeína), de forma general, se puede asumir que el rendimiento cuántico obtenido en experimentos individuales y mediante el método competitivo es similar.

4.5.3. FOTOLISIS DE UNA MEZCLA DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN UN EFLUENTE SECUNDARIO

La matriz acuosa ejerció un papel determinante en la velocidad de fotodegradación de los compuestos farmacéuticos, actuando, de forma general ralentizando el proceso. La excepción es la antipirina con fotoactividad alta y la doxiciclina. En este último caso la materia orgánica del efluente secundario parece jugar un papel importante como fotosensitizador, (figura 4).

Con objeto de mejorar el grado de eliminación de los compuestos farmacéuticos, se realizó una serie experimental en efluente secundario mediante la adición de un promotor de radicales. Se utilizó un promotor de radicales hidroxilo y un promotor de radicales sulfato.

4.5.3.1. FOTOLISIS DE UNA MEZCLA DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN UN EFLUENTE SECUNDARIO EN PRESENCIA DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

La adición de peróxido de hidrógeno mejoró de forma significativa la eliminación de farmacéuticos con la excepción de doxiciclina.

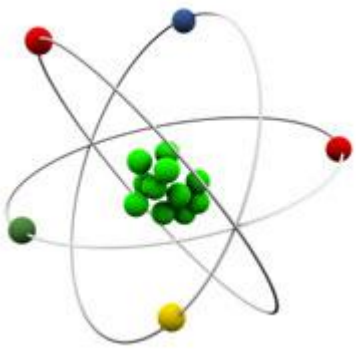
A pesar de la complejidad que se le supone al sistema radiación/H_2O_2, el proceso puede ser modelado de forma sencilla mediante solo unas pocas ecuaciones diferenciales:

$$-\frac{dC_{Farm}(t)}{dt} = \phi_{Farm}\frac{\varepsilon_{Farm}\, C_{Farm}(t)}{A_{254mm}(t)} I_0\,[1-\exp(-2{,}303\, LA_{254mm}(t))] + k_{Farm,HO^{\bullet}}\, C_{Farm}(t) C_{HO^{\bullet}}(t) \quad (4.15)$$

$$-\frac{dC_{H_2O_2}(t)}{dt} = \phi_{H_2O_2}\frac{\varepsilon_{H_2O_2}\, C_{H_2O_2}(t)}{A_{254mm}(t)} I_0\,[1-\exp(-2{,}303\, LA_{254mm}(t))] + k_{H_2O_2,HO^{\bullet}}\, C_{H_2O_2}(t) C_{HO^{\bullet}}(t) \quad (4.16)$$

$$-\frac{dC_{HO^{\bullet}}(t)}{dt} = 2\phi_{H_2O_2}\frac{\varepsilon_{H_2O_2}\, C_{H_2O_2}(t)}{A_{254mm}(t)} I_0\,[1-\exp(-2{,}303\, LA_{254mm}(t))] - \sum r_{i,HO^{\bullet}} \quad (4.17)$$

Donde $r_{i,HO^{\bullet}}$ toma en cuenta cualquier reacción de los radicales hidroxilo:



$$r_i, HO^{\bullet} \begin{cases} \sum k_{Farm,HO^{\bullet}}\, C_{Farm}(t) C_{HO^{\bullet}}(t) \\ k_{H_2O_2,HO^{\bullet}}\, C_{H_2O_2}(t) C_{HO^{\bullet}}(t) \\ k_{MO,HO^{\bullet}}\, C_{MO}(t) C_{HO^{\bullet}}(t) \\ k_{HCO_3^-,HO^{\bullet}} C_{HCO_3^-}(t) C_{HO^{\bullet}}(t) \\ k_{produtos,HO^{\bullet}} C_{produtos}(t) C_{HO^{\bullet}}(t) \end{cases} \quad (4.18)$$

La figura 4 muestra, en rojo, la simulación para el experimento realizado con la mayor concentración de peróxido de hidrógeno.

4.5.3.2. FOTOLISIS DE UNA MEZCLA DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN UN EFLUENTE SECUNDARIO EN PRESENCIA DE MONOPERSULFATO POTÁSICO

La adición de monopersulfato potásico mejora de forma significativa la eliminación de compuestos farmacéuticos con la excepción de la doxiciclina. En comparación a los resultados obtenidos con peróxido de hidrógeno, parece ser que el monopersulfato potásico es más eficiente (figura 5).

La reutilización de aguas residuales tratadas, principalmente para la agricultura e industria es, actualmente, una tendencia a explorar (Oller *et al.*, 2012). Así, los tratamientos oxidantes, asociados a tratamientos biológicos pueden ser una vía interesante. Este trabajo fue una demonstración de la efectividad del proceso. Pero, en la última serie de ensayos habría de tener en cuenta la contribución de sulfatos en el efluente final.

Desalination 279 (2011) 115–120

Contents lists available at ScienceDirect

Desalination

journal homepage: www.elsevier.com/locate/desal

UV-C and UV-C/peroxide elimination of selected pharmaceuticals in secondary effluents

Javier Rivas *, Olga Gimeno, Teresa Borralho, José Sagasti

Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 26 April 2011
Received in revised form 26 May 2011
Accepted 27 May 2011
Available online 21 June 2011

Keywords:
Pharmaceuticals
Photolysis
Quantum yield
Radical promoters
Antibiotics

ABSTRACT

Given the increasing concern on the presence of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments, this work tries to assess the efficiency of UV-C photolysis when applied to a mixture of pharmaceuticals in ultrapure water or dissolved in a real secondary effluent. The following quantum yields (when air was bubbled through the reactor) were obtained from individual experiments completed in ultrapure water: 1.8 ± 0.3, 1.8 ± 0.3, 4.1 ± 0.6, 1.1 ± 0.5 and 6.0 ± 0.4 mmol Einstein^{-1} for acetaminophen, caffeine, antipyrine, doxycycline, and ketorolac, respectively. Bubbling oxygen instead of air led to the following quantum yield values, 5.0 ± 0.1, 13.5 ± 0.2, 35.1 ± 0.1, 1.5 ± 0.2, and 6.0 ± 0.8 mmol Einstein^{-1}. Results from the photolysis of a mixture of pharmaceuticals in ultrapure water suggest the presence of competition/interaction effects, an oxygen shortage is hypothesized to influence the degradation rate of some compounds. The presence of natural organic matter (NOM) in real effluents negatively affects the photolytic process with the exception of doxycycline, whose photo-reactivity was increased. Addition of free radical promoters (monopersulfate or hydrogen peroxide) significantly enhances the photodegradation of compounds showing low photo-activity values. Once more, the exception is doxycycline. Even when the most extreme conditions are applied (highest promoter concentration), the mineralization degree of the pharmaceutical mixture achieves a scarce 30%.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, human and animal use of pharmaceutical drugs has significantly increased to extreme high levels. An important fraction of consumed pharmaceuticals are released from the body of humans and animals entering, thereafter, into water systems, and ultimately winding up in the effluent of wastewater treatment plants and aquatic environments. Since pharmaceutical substances are intended to perform some sort of biomedical function, they have a tendency to bio-accumulate and potentially induce secondary negative effects in aquatic and terrestrial ecosystems [1]. Pharmaceuticals are released into the environment not only through excretion but also during manufacturing and disposal of unused or expired drugs [2]. Given their intrinsic properties, pharmaceuticals that are not metabolized are often the most non-biodegradable substances in the environment [3].

Physico-chemical properties (mainly hydrophobic character) and biodegradability control the presence of pharmaceuticals in conventional wastewater treatment plant (WWTP) effluents, however factors other than compound-specific properties also influence removal efficacy in these plants [4].

As a consequence, alternative/complementary technologies should be considered in WWTP to deal with pharmaceuticals (and/or other emerging pollutants) not removed by the conventional stages used in wastewater management. UV-C radiation based technologies are increasingly used in WWTP as a disinfection stage. However, a number of organic pollutants can also be eliminated when irradiated under these wavelengths (normally 253.7 nm). The efficiency of UV reactors at the time of disinfection and photo-transformation of micro-pollutants depends, among other, on radiation dosage, tube fouling, turbidity, presence of light absorbing substances other than target compounds, etc. Accordingly, taking into account all the previous effects, this study was aimed at completing the simultaneous elimination of five model pharmaceuticals under UV-C radiation. The pharmaceuticals used were the analgesics acetaminophen and antipyrine. These analgesics are of common usage and, as a consequence, their presence in municipal wastewater is quite probable. Thus, acetaminophen is the most commonly prescribed and used pain reliever and fever reducer in the world and is sold in both over-the-counter and prescription formulations. Caffeine is regularly present in wastewater in such a way that this compound is taken as an anthropogenic contamination marker. Given the serious concern of antibiotic presence in aquatic environments mainly due to the increased bacteria resistance on the ecosystem and on humans, doxycycline was also chosen as a model compound in this investigation. Finally, ketorolac is frequently prescribed as analgesic for postoperative pain.

* Corresponding author. Tel.: +34 924 289300 86951; fax: +34 924 289385.
E-mail address: fjrivas@unex.es (J. Rivas).

0011-9164/$ – see front matter © 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.desal.2011.05.066

Runs were conducted in ultrapure water or in a secondary effluent obtained from a real WWTP. Additionally, the effect of two well known radical promoters (hydrogen peroxide or potassium monopersulfate) was also assessed.

2. Experimental

Experiments were carried out in a 1 L glass annular jacketed photochemical reactor already described elsewhere [5]. An air or oxygen flow (40 L h^{-1}) was fed through a porous plate situated at the reactor bottom. This flow rate was enough to approach perfect mixing inside the photo-reactor. Water pumped from a thermostatic bath circulated through the reactor jacket to ensure a constant temperature inside the reactor (20 °C).

A 15 W HERAEUS low pressure mercury vapor lamp was used for experiments carried out by using UV-C radiation (254 nm). The lamp was placed inside a water refrigerated quartz well.

Acetaminophen (N-(4-hydroxyphenyl)acetamide), caffeine (1,3,7-trimethylpurine-2,6-dione), antipyrine (1,5-dimethyl-2-phenylpyrazol-3-one), doxycycline ((2Z,4S,4aR,5S,5aR,6R,12aS)-2-(amino-hydroxymethylidene)-4-dimethylamino-5,10,11,12a-tetrahydroxy-6-methyl-4a,5,5a,6-tetrahydro-4H-tetracene-1,3,12-trione) and ketorolac (5-benzoyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolizine-1-carboxylic acid) were purchased from Aldrich and used as received. The structures of these five pharmaceuticals are given in Fig. 1. Concentration of pharmaceuticals was quantified by UV absorption at 254 nm. A high-performance liquid chromatograph (Agilent Technologies, series 1100) equipped with a 25-cm × 4.6-mm i.d. Chromasil C18 (5 μm) column was used. The analysis was performed in isocratic mode. The mobile phase used was a mixture of acetonitrile/water (70/30 v/v).

Hydrogen peroxide and potassium monopersulfate (OXONE) were quantified by iodometric titration. OXONE, the commercialized form of potassium monopersulfate, is a triple potassium salt whose active ingredient is the peroxymonosulfate, commonly known as monopersulfate.

The total organic carbon content (TOC) of the samples was measured using a Shimadzu TOC-V_{CSH} analyzer. The pH of the solution was measured with a Crison 507 pH-meter. Absorbance of samples at 254 nm was monitored by a Thermo Spectronic Helios α spectrophotometer.

Water from the secondary treatment stage of a municipal wastewater plant was characterized by the following parameters: pH = 8.0, $Abs_{254\ nm}$ = 0.23, TOC = 120 ppm, total solids = 2.1 g L^{-1}, Turbidity = 10.7 NTU.

3. Results and discussion

3.1. Determination of photolytic parameters

In a discontinuous stirred reactor, the photo-transformation rate of a generic pharmaceutical compound "Pharm" can be expressed by:

$$-\frac{dC_{Pharm}}{dt} = \varphi_{Pharm}\frac{\varepsilon_{Pharm}C_{Pharm}}{\sum_j \varepsilon_j C_j} I_o\left[1-\exp\left(-2.303L\sum_j \varepsilon_j C_j\right)\right] \quad (1)$$

In Eq. (1), C_{Pharm} is the molar concentration of the pharmaceutical considered, φ_{Pharm} is the apparent quantum yield of the pharmaceutical at 254 nm, ε_{Pharm}, is the extinction coefficient (molar extinction coefficient at 254 nm) and $\sum_j \varepsilon_j C_j$ accounts for the absorption of UV-C light of all the species present in solution (ε_j and C_j are the molar absorbtivity and concentration of any absorbing species "j", respectively). Absorbance can be monitored by means of a spectrophotometer ($A_{254\ nm}(t) = \sum_j \varepsilon_j C_j$). Additionally, I_o ($3.27 \pm 0.35 \times 10^{-6}$ Einstein L^{-1} s^{-1}) and L (3.2 + 0.5 cm) are the incident UV radiation photon flux per volume unit and the radiation path, respectively.

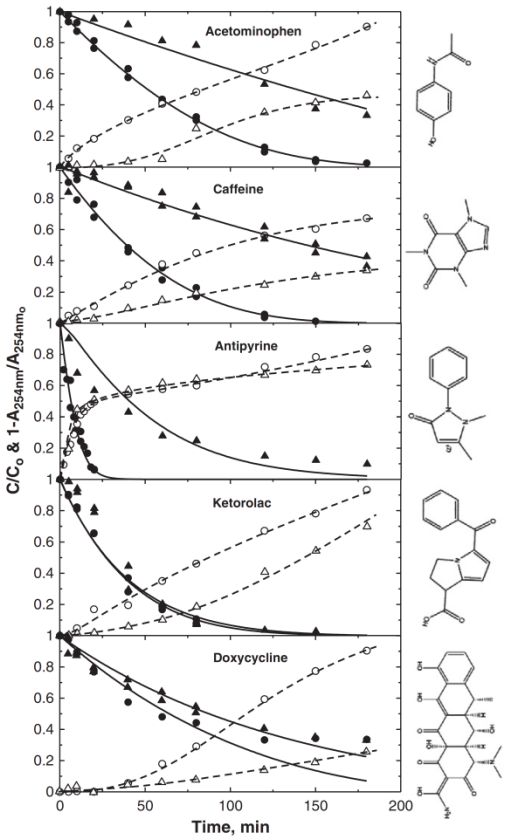


Fig. 1. UV-C photolysis of individual pharmaceuticals (ultrapure water). Influence of the bubbled gas nature. Experimental conditions: pH_o (average) = 5.5; T = 293 K; V = 0.8 L; initial pharmaceutical concentrations (average mM): C_{Acet_o} = 0.10, C_{Caff_o} = 0.12, C_{Antpy_o} = 0.05, C_{Doxy_o} = 0.03, C_{Ketor_o} = 0.05. ▲, bubbling air; ●, bubbling oxygen (open symbols are associated with absorbance conversion). Solid lines correspond to theoretical simulation from Eq. (1).

At the sight of Eq. (1), two parameters should be previously determined (φ_{Pharm} and ε_{Pharm}) to completely model the photolysis process. Values of ε_{Pharm} were obtained at different pHs by plotting absorbance versus concentration of individual pharmaceuticals. Table 1 shows the results obtained (R^2 values were above 0.99 in all cases).

From Table 1 it is observed there is an increase in ε_{Pharm} when pH is set above the specific pK_a values for some substances. Thus, considering the pK_a values of 9.46 (acetaminophen), 14.0 (caffeine), 1.4 (antipyrine), 3.4, 7.7 and 9.3 (doxycycline) and 3.5 (ketorolac), from Table 1 a shift in ε_{Pharm} is observed when pH was raised above the pK_a for acetaminophen, doxycycline and antipyrine. The rest of the substances show a negligible effect of pH on ε_{Pharm} in the interval 2–10.

Two different experimental series were carried out by bubbling 40 L h^{-1} of air or oxygen to the reaction media (see Fig. 1). Once the molar extinction coefficient was known, from Eq. (1), the only adjustable parameter was φ_{Pharm}. Error values estimated as the squared difference between experimental pharmaceutical concentration and

Table 1
Molar extinction coefficients of pharmaceuticals (ε_{Pharm}, $M^{-1}\,cm^{-1}$).

pH	Acetaminophen	Caffeine	Antipyrine	Doxycycline	Ketorolac
2	8054	3465	5640	14,209	6520
4	8191	3842	8484	11,606	6335
5	8242	4266	6382	12,320	6897
6	8095	4807	8386	12,129	6368
8	8284	3921	8294	13,540	6535
10	10,879	3709	8403	15,730	6373

model calculations (Eq. (2)) were minimized by using the EXCEL addin Solver.

$$\text{Error} = \sum\left(C_{Pharm_{exp}} - C_{Pharm_{model}}\right)^2. \quad (2)$$

Numerically calculated φ_{Pharm} values are shown in Table 2. As observed, with the exception of ketorolac, oxygen concentration exerts a positive influence in the process. This beneficial effect in terms of parent compound removal rate is especially significant in the case of caffeine and antipyrine. Ground oxygen can be added to organic peroxides forming the corresponding organic peroxyradicals. These organic peroxyradicals are also reactive and will seek to stabilize by proton abstraction from neighboring molecules. Alternatively, singlet oxygen can be generated, the latter species is capable of reacting with oxidizable substrates to form organic peroxides. Subsequently, organic peroxides may disproportionate leading to the generation of more radicals. When experiments were carried out in oxygen saturated solutions, photo-activity increased a factor of 2.8, 7.5, 8.6 and 1.4 for acetaminophen, caffeine, antipyrine and doxycycline, respectively. Ketorolac is the only pharmaceutical tested with a –COOH group. Likely the excited state of this pharmaceutical suffers the direct phototransformation through decarboxilation with no role played by singlet oxygen, although the mechanism involved in the process is out of the scope of this work.

At this point, it should be highlighted that calculated photo-kinetic parameters should not be dependent on concentration; accordingly, information inferred from the modeling section should be applicable to other more realistic conditions.

3.2. Simultaneous photolysis of pharmaceuticals in ultrapure water

To assess the potential synergistic-scavenging effects that some compounds could exert, the simultaneous photolysis of the five pharmaceuticals studied was carried out in ultrapure water. Different pharmaceutical concentration levels were used in runs conducted by bubbling oxygen.

Fig. 2 shows the results obtained in the aforementioned experiments. From Fig. 2 it is inferred that, regardless of the operating conditions used, antipyrine is the most photoactive compound. As observed from the top Fig. 2 (initial pharmaceutical concentration = 15 ppm), reactivity of contaminants follows the order: caffeine < acetaminophen ≈ ketorolac < doxycycline ≪ antipyrine. From the bottom Fig. 2 (initial concentration of pharmaceuticals = 5 ppm), the observed reactivity differs following the order: doxycycline < caffeine < ketorolac < acetaminophen ≪ antipyrine. Additionally, if photo-activity of compounds is measured as the product

Table 2
Apparent quantum yield (mmol $Einstein^{-1}$) of pharmaceuticals at pH 5.5–6.0.

Bubbling gas	Acetaminophen	Caffeine	Antipyrine	Doxycycline	Ketorolac
air	1.8 ± 0.3	1.8 ± 0.3	4.1 ± 0.6	1.1 ± 0.5	6.0 ± 0.4
oxygen	5.0 ± 0.1	13.5 ± 0.2	35.1 ± 0.1	1.5 ± 0.2	6.0 ± 0.8
oxygen[a]	4.9 ± 1.3	2.1 ± 0.8	31.1 ± 16.0	5.0 ± 3.2	3.5 ± 1.4

[a] From competitive experiments.

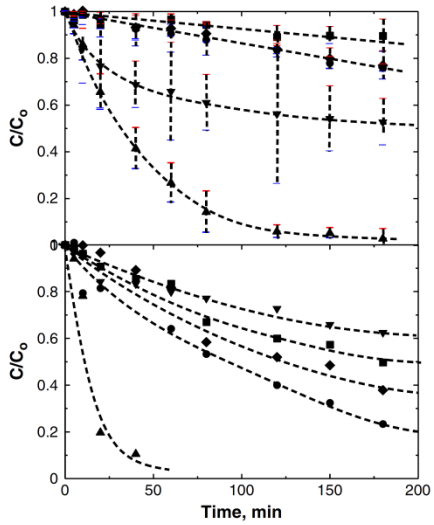


Fig. 2. UV-C photolysis of pharmaceutical mixtures in the presence of bubbling oxygen (ultrapure water). Experimental conditions: pH_o (average) = 5.5; T = 293 K; V = 0.8 L; initial pharmaceutical concentrations (average mM): top figure, $C_{Acet_o} = 0.10$, $C_{Caff_o} = 0.12$, $C_{Antpy_o} = 0.16$, $C_{Doxy_o} = 0.05$, $C_{Ketor_o} = 0.05$. Bottom figure, $C_{Acet_o} = 0.04$, $C_{Caff_o} = 0.05$, $C_{Antpy_o} = 0.06$, $C_{Doxy_o} = 0.02$, $C_{Ketor_o} = 0.016$. ●, Acetaminophen; ■, Caffeine; ▲, Antipyrine; ▼, Doxycycline; ♦, Ketorolac.

$\varepsilon_{Pharm}\varphi_{Pharm}$, the order would follow doxycyxline < acetaminophen ≈ ketorolac < caffeine ≪ antipyrine. The index $\varepsilon_{Pharm}\varphi_{Pharm}$ takes into account firstly the capability of a substance to absorb light of a predetermined wavelength and secondly the fraction of light absorbed leading to a photochemical reaction. Thus a substance showing a high ε value does not necessarily present a high photo-reactivity (this would indicate a low value of quantum yield). Similarly, a substance with a low ε value may be easily degraded by light if the quantum yield value is sufficiently significant. Hence, this index can be a valuable predictive tool to estimate the effect of radiation in photolytic processes.

Changes observed in reactivity suggest the existence of interactions/competitiveness between compounds and/or by-products.

If the simultaneous photolysis of pharmaceuticals is considered, a competitive method can be applied to calculate their apparent quantum yields. Thus, when two or more substances are present in solution (one of them taken as reference), the following equations are considered:

$$\frac{dC_{Pharm}}{dC_{Ref}} = \frac{\varphi_{Pharm}}{\varphi_{Ref}}\frac{\varepsilon_{Pharm}C_{Pharm}}{\varepsilon_{Ref}C_{Ref}} \Rightarrow \ln\frac{C_{Pharm}}{C_{Pharm_o}} = \frac{\varphi_{Pharm}\varepsilon_{Pharm}}{\varphi_{Ref}\varepsilon_{Ref}}\ln\frac{C_{Ref}}{C_{Ref_o}} \quad (3)$$

the subscript "Ref" stands for a reference compound of known quantum yield. A plot of the left hand side of Eq. (3) against the natural logarithm of the normalized reference concentration should lead to a straight line. From the slope of the straight line the unknown quantum yield of the species "Pharm" can be determined. Fig. 3 shows the quantum yields obtained in experiments shown in Fig. 2 by sequentially changing the reference compound (quantum yield for the reference compound is taken from individual photolytic experiments according to Table 2). From Fig. 3 some general trends can be envisaged. Thus, if caffeine is considered as the reference compound, quantum yields seem to be overestimated. In other words, the caffeine quantum yield is hypothesized to be lower than the previously calculated value of 13.5 mmol $Einstein^{-1}$. The reason seems to be an oxygen shortage when the 5 pharmaceuticals are simultaneously

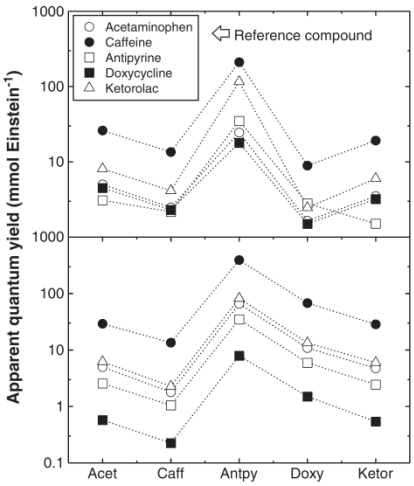


Fig. 3. UV-C photolysis of pharmaceutical mixtures in the presence of bubbling oxygen (ultrapure water). Quantum yield calculated from the competitive experiments shown in Fig. 2.

photo-degraded. The different photo-degradability of caffeine in the presence or absence of oxygen (see Table 2) has to be considered. Accordingly, the experimental quantum yield of caffeine in these experiments should be closer to the value of 1.8 mmol Einstein^{-1} than to the value of 13.5 mmol Einstein^{-1}. Unfortunately oxygen was not monitored during experiments, apparently, oxygen transfer rate must be slower than oxygen uptake by pharmaceuticals and intermediates.

Antipyrine also shows a significant different photoactivity in the presence of oxygen, however, since this compound is the most reactive, available oxygen is first consumed by this pharmaceutical compound. Additionally, when doxycycline is used as the reference compound, quantum yields seem to be underestimated, especially when 15 ppm of initial concentration is used. In the latter case, however, difficulties in the reproducibility of doxycycline analysis should be pointed out. Hence, results from this assay should be considered with caution.

If outlet data points from Fig. 3 are discarded, average quantum yields obtained from competitive experiments are close to those obtained in individual experiments (see Table 2). The exception is caffeine whose quantum yield is close to the value obtained in individual experiments in the presence of air.

3.3. Simultaneous photolysis of pharmaceuticals in secondary effluents

Some preliminary experiments were initially carried out to assess the pH influence. This parameter was varied in the range 3–11 (results not shown) when contaminants were dissolved in biologically treated urban wastewater. pH did not exert any significant effect. Experiments were, thereafter, carried out at the natural pH imposed by pharmaceutical solutions. Also, given the higher efficiency of the photolytic process in oxygen saturated solutions, this gas was bubbled in the rest of runs.

Fig. 4 shows the evolution profiles of the 5 pharmaceuticals tested when simultaneously irradiated in urban wastewater. As observed from this figure, at the operating conditions investigated, only antipyrine and, unexpectedly, doxycycline were acceptably eliminated from the aqueous solution. The presence of natural organic matter (NOM) is suggested to exert a positive effect in doxycycline photodegradation. The photosensitized oxidation of organic compounds in the presence of humic acids has previously been reported [6,7]. Thus, reactive oxygen species can be produced by interactions between light and light-absorbing substances in natural water environments leading to a fast removal of pollutants present in solution

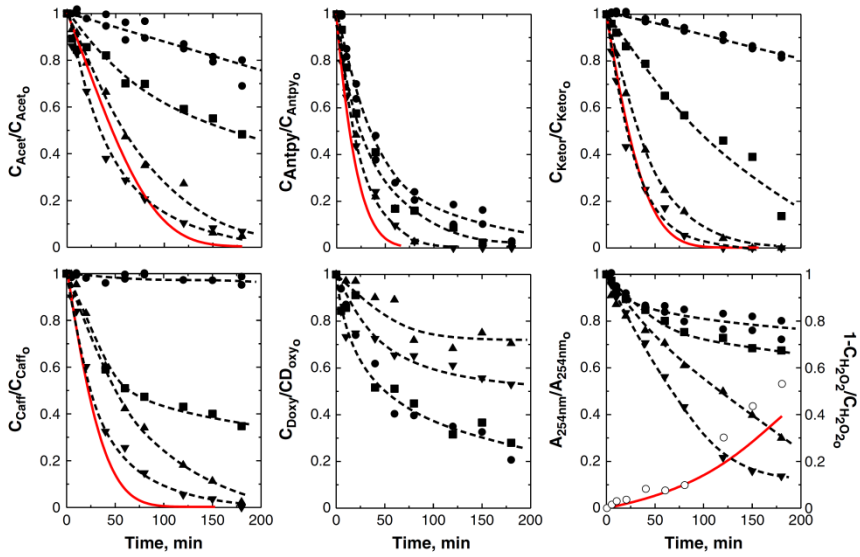


Fig. 4. Promoted UV-C photolysis of pharmaceutical mixtures in the presence of bubbling oxygen (urban wastewater). Experimental conditions: pH_o (average) = 7.8; T = 293 K; V = 0.8 L; initial pharmaceutical concentrations (average mM): C_{Acet_o} = 0.10, C_{Caff_o} = 0.12, C_{Antpy_o} = 0.018, C_{Doxy_o} = 0.04, C_{Ketor_o} = 0.05. Initial H_2O_2 concentration (mM): ●, 0.0; ■, 1.0; ▲, 5.0; ▼, 10.0. Solid lines correspond to theoretical simulation of the runs conducted with $C_{H_2O_2o}$ = 10.0 mM after numerical solution of Eqs. (4)–(7).

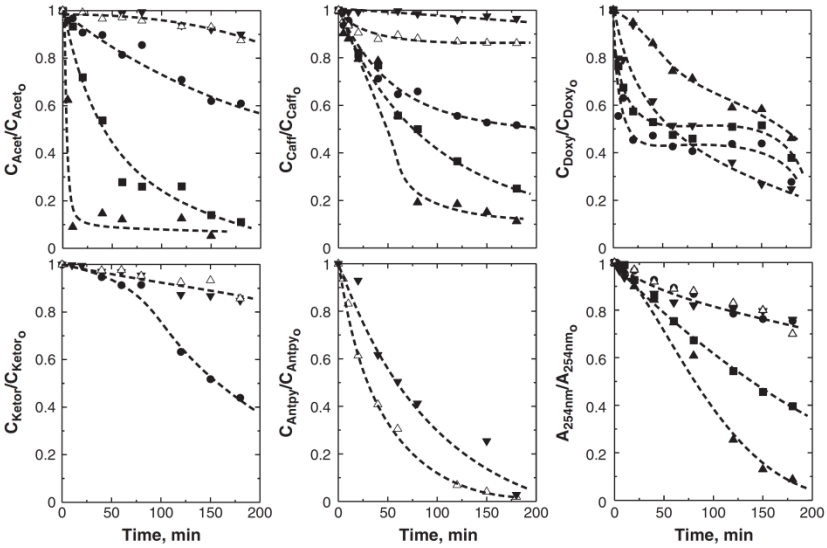


Fig. 5. Promoted UV-C photolysis of pharmaceutical mixtures in the presence of bubbling oxygen (urban wastewater). Experimental conditions: pH_o (range) = 5.5–7.4; T = 293 K; V = 0.8 L; initial pharmaceutical concentrations (average mM): C_{Acet_o} = 0.10, C_{Caff_o} = 0.08, C_{Antpy_o} = 0.07, C_{Doxy_o} = 0.03, C_{Ketor_o} = 0.04. Initial monopersulfate concentration (mM): ▼, 0.1; △, 0.3; ●, 2.3; ■, 4.5; ▲, 10.0.

[7]. The rest of contaminants are insufficiently degraded. Removal efficiencies are close (or even lower) to the values obtained in ultrapure water.

3.3.1. Hydrogen peroxide addition

Theoretically, addition of hydrogen peroxide should improve the degradation of the less photo-active compounds [8]. Therefore, a series of experiments was conducted with increasing concentrations of this radical promoter in the range 10^{-3}–10^{-2} M. Fig. 4 shows the results obtained. As depicted in this figure, as the H_2O_2 initial concentration is increased, a notorious improvement of the pharmaceutical depletion rates is experienced for acetaminophen, caffeine, and ketorolac. The reason seems to be obvious; these compounds are not sufficiently photoactive and are better removed by hydroxyl radicals generated in the hydrogen peroxide photo-dissociation. However, when antipyrine is considered, the simple photodegradation is fast enough to minimize the effect of the hydroxyl radical presence. In this case, two opposite effects could be accounted for, the improvement attributed to the radical reaction pathway and the negative effect due to light absorption competition between H_2O_2 and antipyrine. The final result is a slight enhancement of antipyrine elimination in the presence of H_2O_2. If doxycycline trends are examined, high H_2O_2 concentrations exert a negative effect in its removal. Apparently, doxycycline behavior in the presence of H_2O_2 should resemble the behavior of substances like acetaminophen, caffeine or ketorolac. However, the hypothesis that NOM plays an important role in doxycycline photo-elimination could explain the negative effect observed when H_2O_2 in excess is added. Thus, H_2O_2 would compete for radiation with humic substances, preventing, therefore, the photosensitized pathway of doxycycline elimination. TOC and COD conversion values of 30 and 45%, respectively, were obtained when the highest H_2O_2 concentration was used.

The system UV-C/H_2O_2 has been widely used to determine the rate constants between hydroxyl radicals and organics. In this study, however, this system will be used to corroborate the validity of calculated quantum yields and reported rate constants. An over-simplified reaction mechanism of the promoted process leads to the following set of differential equations [8]:

$$-\frac{dC_{Pharm}(t)}{dt} = \varphi_{Pharm}\frac{\varepsilon_{Pharm}C_{Pharm}(t)}{A_{254\ nm}(t)}I_o[1-\exp(-2.303LA_{254\ nm}(t))] + k_{Pharm,HO^\circ}C_{Pharm}(t)C_{HO^\circ}(t) \quad (4)$$

$$-\frac{dC_{H_2O_2}(t)}{dt} = \varphi_{H_2O_2}\frac{\varepsilon_{H_2O_2}C_{H_2O_2}(t)}{A_{254\ nm}(t)}I_o[1-\exp(-2.303LA_{254\ nm}(t))] + k_{H_2O_2,HO^\circ}C_{H_2O_2}(t)C_{HO^\circ}(t) \quad (5)$$

$$\frac{dC_{HO^\circ}(t)}{dt} = 2\varphi_{H_2O_2}\frac{\varepsilon_{H_2O_2}C_{H_2O_2}(t)}{A_{254\ nm}(t)}I_o[1-\exp(-2.303LA_{254\ nm}(t))] - \sum r_{i,HO^\circ} \quad (6)$$

In the previous equations, k_{i,HO° is the second order rate constant between hydroxyl radicals and species "i" and r_{i,HO° stands for the reaction of any species "i" with the photo-generated hydroxyl radicals. The following terms are accounted for:

$$r_{i,HO^\circ}\begin{cases}\sum k_{Pharm,HO^\circ}C_{Pharm}(t)C_{HO^\circ}(t)\\ k_{H_2O_2,HO^\circ}C_{H_2O_2}(t)C_{HO^\circ}(t)\\ k_{NOM,HO^\circ}C_{NOM}(t)C_{HO^\circ}(t)\\ k_{HCO_3^-,HO^\circ}C_{HCO_3^-}(t)C_{HO^\circ}(t)\\ k_{Products,HO^\circ}C_{Products}(t)C_{HO^\circ}(t)\end{cases} \quad (7)$$

As previously stated, in Eq. (7) the subindex NOM stands for the natural organic matter content of the secondary effluent. Additionally "Products" accounts for the intermediates generated during the photo-oxidation process. Eqs. (4)–(7) could be numerically solved. However, since the nature and amount of intermediates competing to trap hydroxyl radicals are unknown, the hydroxyl scavenging effect was assumed to mainly be due to the presence of high concentrations

of hydrogen peroxide, NOM and parent compounds. Accordingly, in Eq. (7) the last two terms were neglected. To ensure the previous simplifications, only the experiment carried out with the highest H_2O_2 concentration was considered. The rest of rate constants were given the following values $k_{Acetaminophen,HO^\circ} = 1.7 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ [9], $k_{Caffeine,HO^\circ} = 5.9 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ [10], $k_{Antipyrine,HO^\circ} = 5.2 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ [11], $k_{Doxycycline,HO^\circ} = 1.5 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ [8], $k_{Ketorolac,HO^\circ} = 5.0 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ (assumed value), $k_{H_2O_2,HO^\circ} = 2.7 \times 10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$ [8], $k_{NOM,\ HO^\circ} = 2.5 \times 10^4\ ppm^{-1}\ s^{-1}$ [12].

Fig. 4 shows an acceptable modeling of pharmaceutical photodegradation with the only exception of doxycycline. Perhaps, a slight overestimation of pharmaceuticals removal can be envisaged for conversion values above 50%, likely due to the contribution of intermediates to HO° trapping, not accounted for in the model. Moreover, hydrogen peroxide conversion is also satisfactorily simulated taking into account the complexity of the system. Model results corroborate the acceptable validity of the simplified mechanism and kinetic parameters used.

3.3.2. Monopersulfate addition

Addition of potassium monopersulfate in irradiated systems is an alternative mode of free radicals generation. In the presence of light, the following initiating reaction occurs [13,14]:

$$HOOSO_3^- \xrightarrow{\text{Temperature.}h\nu} HO\bullet + SO_4^-\bullet. \quad (8)$$

Sulfate and hydroxyl radicals are responsible of further improvement of the photolytic process.

Fig. 5 shows the results obtained when using different monopersulfate concentrations at the beginning of the process. As observed, from this figure, similarly to hydrogen peroxide, monopersulfate also accelerates the removal rate of pharmaceuticals if compared to the simple photolytic process. The improvement in depletion rates is particularly significant for the cases of antipyrine and ketorolac. These compounds instantaneously disappear when high monopersulfate concentrations are applied. Thus, if 5.0 or 10.0×10^{-3} M of OXONE concentration is used, antipyrine and ketorolac disappear before the first sample is analyzed. Comparing the efficacy of monopersulfate and hydrogen peroxide, a higher efficiency of monopersulfate when considering the evolution profiles of acetaminophen, antipyrine, and ketorolac is observed. However, a roughly similar performance of both promoters is experienced when caffeine and doxycycline are taken into account. Also, the negative effect that OXONE concentration exerts in doxycycline conversion should also be pointed out. This behavior was previously experienced for experiments conducted in the presence of hydrogen peroxide.

The presence of monopersulfae, under the conditions investigated, allows for a TOC final conversion in the range 30–40% and COD elimination in the interval 40–50%.

4. Conclusions

From the present study the following conclusions can be inferred:

- Pharmaceuticals studied show a significant photoactivity, increasing the photodegradation (with the exception of ketorolac) in experiments carried out by bubbling oxygen instead of air. Swapping from air to oxygen at industrial scale should involve a preliminary economic study by considering additional oxygen cost, savings in hydraulic time (i.e. less power consumed by lamps), possibility of increasing k_La to avoid oxygen shortage, possibility of using oxygen enriched air, etc.
- Photolytic experiments completed by using mixtures reveal some competitive interaction effects between pharmaceuticals. The most photoactive compounds (i.e. antipyrine) are less influenced by the presence of the rest. As a rule of thumb, depletion rates are decreased if compared to elimination rates of individual compounds.
- Water matrix affects the photolytic process. Light competition between pharmaceuticals and NOM from real wastewaters governs the behavior observed. With the exception of doxycycline, the presence of NOM negatively influences the conversion values obtained. The influence extent depends on the individual pharmaceutical photo-reactivity. When doxycycline profiles are analyzed, it suggests a positive influence of NOM.
- Addition of free radical promoters enhances the photolytic process with the exception of doxycycline.
- Use of monopersulfate as a promoter leads to better results than hydrogen peroxide addition, however the presence of high concentrations of sulfate ions at the end of the process should be considered for a real application.
- Given the low mineralization level achieved, even when radical promoters are added, a real application should consider the toxicity and biodegradability of accumulated intermediates. In this sense, it is expected that byproducts formed in promoted experiments show a higher biodegradability due to the more oxygenated nature of them.

Acknowledgments

The authors thank the economic support received from the CICYT of Spain and European FEDER Funds through projects CTQ 2006/04745 and CSD20060044.

References

[1] B. Halling-Sorensen, S.N. Nielsen, P.F. Lansky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lutzhoft, S.E. Jorgensen, Chemosphere 36 (1998) 357–393.
[2] R. Breton, A. Boxall, QSAR Comb. Sci. 22 (2003) 399–409.
[3] S. Lauridsen, M. Birkved, L.P. Hansen, H.C. Holten Lutzhoft, B. Halling-Sorensen, Chemosphere 40 (2000) 783–793.
[4] N. Nakada, T. Tanishima, H. Shinohara, K. Kiri, H. Takada, Water Res. 40 (2006) 3297–3303.
[5] F.J. Rivas, O. Gimeno, T. Borralho, O. Gimeno, J. Hazard. Mater. 179 (2010) 357–362.
[6] S.K. Han, R.H. Sik, A.G. Motten, C.F. Chignell, P.J. Bilski, Photochem. Photobiol. 85 (2009) 1299–1305.
[7] M. Zhan, J. Environ. Sci. 21 (2009) 303–306.
[8] F.J. Rivas, O. Gimeno, T. Borralho, M. Carbajo, J. Hazard. Mat. 174 (2010) 393–397.
[9] L. Yang, L.E. Yu, M.B. Ray, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 460–465.
[10] X. Shi, N.S. Dalal, A.C. Jain, Food Chem. Toxicol. 29 (1991) 1–6.
[11] Y. Chen, C. Hu, X. Hu, J. Qu, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 2760–2765.
[12] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, J. Qu, M. Yang, Water Res. 43 (2009) 1766–1774.
[13] F.J. Rivas, O. Gimeno, T. Borralho, F. Beltrán, Chem. Eng. J. 163 (2010) 35–40.
[14] M.G. Antoniou, A.A. de la Cruz, D.D. Dionysiou, Appl. Catal. B Environ. 96 (2010) 290–298.

COMUNICACIÓN II

"Catalytic decomposition of potassium monopersulfate. Influence of variables"

COMUNICACIÓN III

"Catalytic decomposition of potassium monopersulfate. The kinetcs"

4.6. USO DE OXONE® EN LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN AUSENCIA DE RADIACIÓN

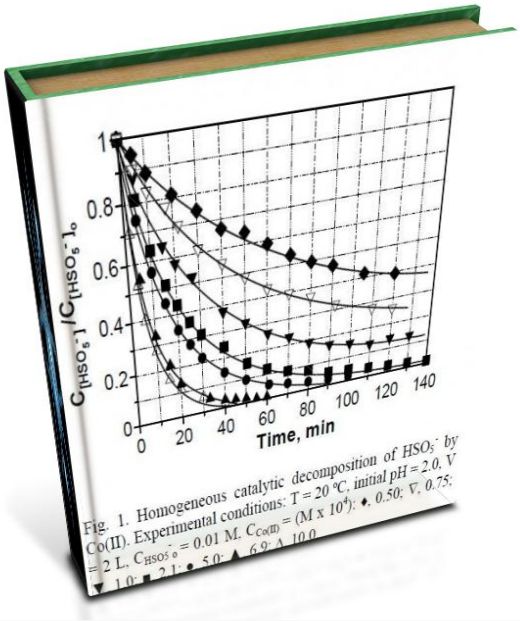
Pareciendo ser un oxidante interesante, para eliminar compuestos orgánicos en general y productos farmacéuticos en especial se buscó profundizar los conocimientos relativamente al comportamiento del monopersulfato potásico, Oxone®, en la ausencia de radiación, visto que la literatura existente apunta para que pueda ser activado por varios metales de transición en diferentes estados de oxidación.

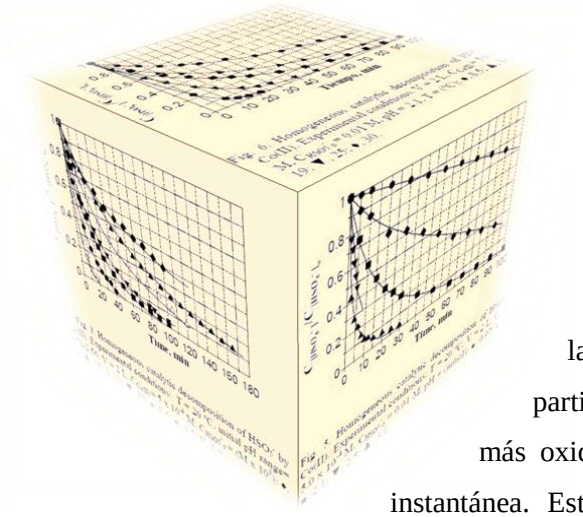
Los referentes bibliográficos de que se dispone apuntan a que el monopersulfato es activado por varios metales de transición en diferentes estados de valencia. Estos antecedentes bibliográficos sugieren el uso de Co(II) como uno de los catalizadores más efectivos. Así pues se decidió en primer lugar profundizar en la actividad de este catalizador realizando algunas series experimentales a fin de estudiarse la influencia de algunas variables del proceso (Comunicación II) y proponer un mecanismo de reacciones que modelara el sistema, (Comunicación III).

4.6.1. DESCOMPOSICIÓN DE MONOPERSULFATO POTÁSICO EN PRESENCIA DE Co(II)

Se han estudiado las principales variables de operación en este sistema como son la concentración de Co(II), Oxone®, pH y temperatura.

Como cabría esperar, la concentración inicial de cobalto ejerce una influencia significativa en el proceso al igual que ocurre en la química del reactivo Fenton (figura 1, Comunicación II).

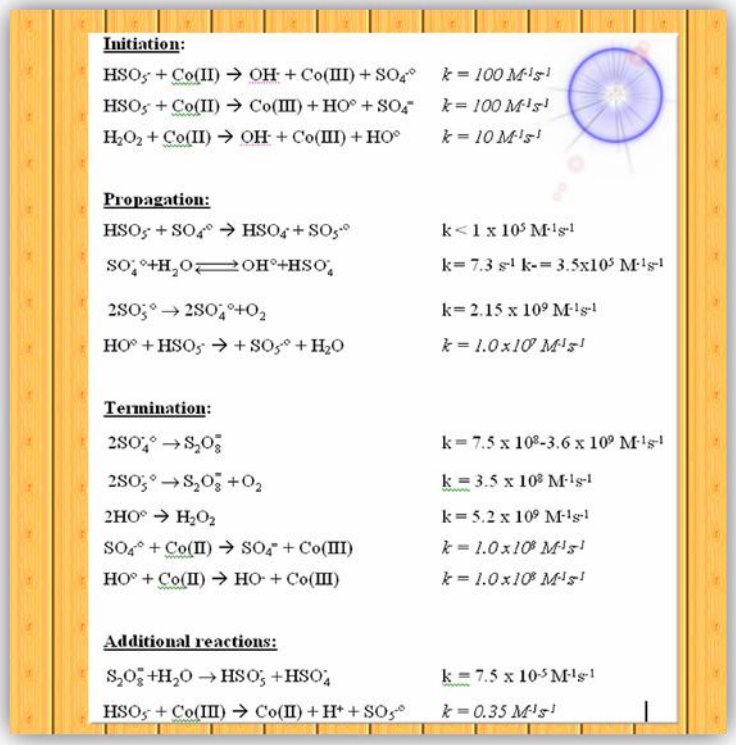




El resto de variables también ejercen una influencia notable, destacando el pH con grandes diferencias entre experimentos llevados a cabo a pH ácido o neutro, (figura 5, Comunicación II).

El Co(II) actúa como catalizador en la descomposición de monopersulfato participando en un ciclo redox con la especie más oxidada Co(III) la cual se regenera de forma instantánea. Esta reducción debe ser un proceso rápido puesto que el Co(III) es muy insoluble (K_{ps} de $Co(OH)_3$ = 3.2 x 10^{-45}).

El mecanismo propuesto, (reacciones 1-14, Comunicación III), que incluye etapas de iniciación, propagación y terminación con la mayoría de constantes cinéticas tomadas de la bibliografía, si bien algunas de ellas han sido determinadas mediante ajuste de datos experimentales y simulados.



Initiation:

$HSO_5^- + Co(II) \rightarrow OH^- + Co(III) + SO_4^{-\bullet}$	$k = 100\ M^{-1}s^{-1}$
$HSO_5^- + Co(II) \rightarrow Co(III) + HO^\bullet + SO_4^{=}$	$k = 100\ M^{-1}s^{-1}$
$H_2O_2 + Co(II) \rightarrow OH^- + Co(III) + HO^\bullet$	$k = 10\ M^{-1}s^{-1}$

Propagation:

$HSO_5^- + SO_4^{-\bullet} \rightarrow HSO_4^- + SO_5^{-\bullet}$	$k < 1 \times 10^5\ M^{-1}s^{-1}$
$SO_4^{-\bullet} + H_2O \rightleftharpoons OH^\bullet + HSO_4^-$	$k = 7.3\ s^{-1}$ $k_- = 3.5 \times 10^5\ M^{-1}s^{-1}$
$2SO_5^{-\bullet} \rightarrow 2SO_4^{-\bullet} + O_2$	$k = 2.15 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$
$HO^\bullet + HSO_5^- \rightarrow + SO_5^{-\bullet} + H_2O$	$k = 1.0 \times 10^7\ M^{-1}s^{-1}$

Termination:

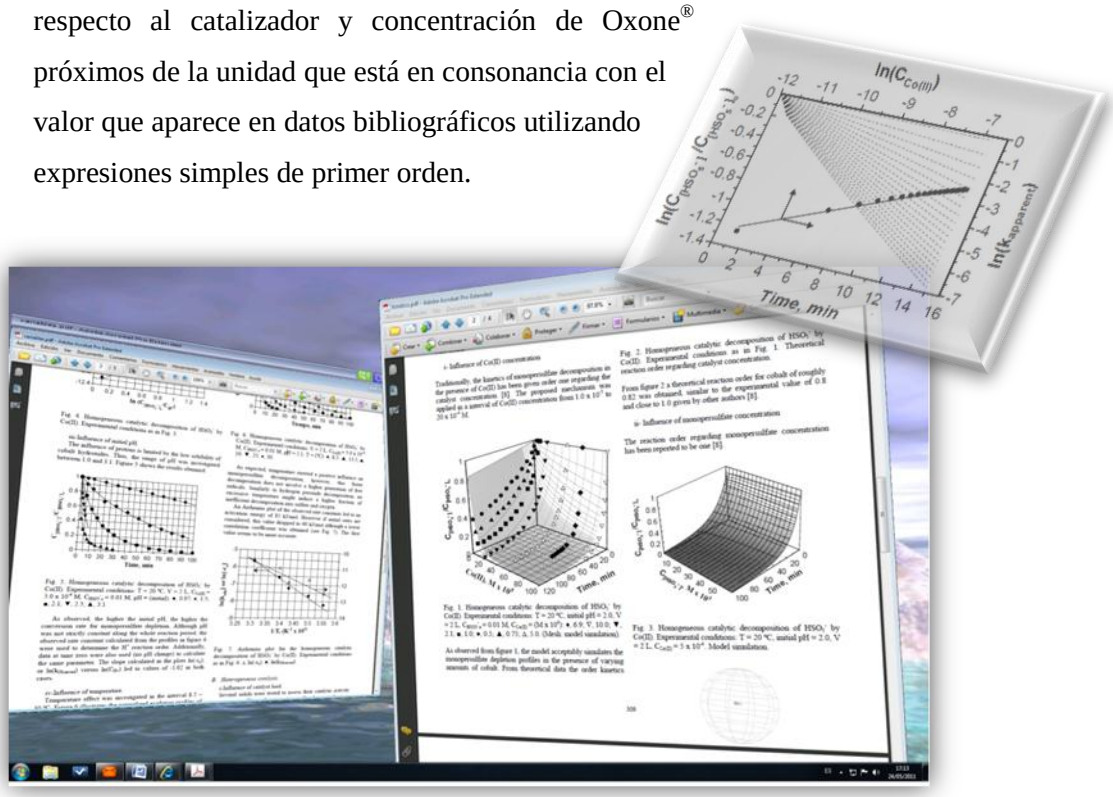
$2SO_4^{-\bullet} \rightarrow S_2O_8^{=}$	$k = 7.5 \times 10^8 - 3.6 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$
$2SO_5^{-\bullet} \rightarrow S_2O_8^{=} + O_2$	$k = 3.5 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$
$2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$k = 5.2 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$
$SO_4^{-\bullet} + Co(II) \rightarrow SO_4^{=} + Co(III)$	$k = 1.0 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$
$HO^\bullet + Co(II) \rightarrow HO^- + Co(III)$	$k = 1.0 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$

Additional reactions:

$S_2O_8^{=} + H_2O \rightarrow HSO_5^- + HSO_4^-$	$k = 7.5 \times 10^{-5}\ M^{-1}s^{-1}$
$HSO_5^- + Co(III) \rightarrow Co(II) + H^+ + SO_5^{-\bullet}$	$k = 0.35\ M^{-1}s^{-1}$

El mecanismo de reacciones propuesto es capaz de simular de forma adecuada las influencias de las principales variables de operación con excepción del pH, que no ha sido tomado en cuenta a la hora de proponer el modelo. En este caso la reacción de iniciación se ha supuesto que depende del pH sin más, proponiéndose una expresión de dependencia tanto para el pH, (expresión 15, Comunicación III) como para la temperatura (expresión 16, Comunicación III).

Además, a partir del modelo propuesto se obtienen órdenes de reacción con respecto al catalizador y concentración de Oxone® próximos de la unidad que está en consonancia con el valor que aparece en datos bibliográficos utilizando expresiones simples de primer orden.



En las siguientes figuras se muestra la generación de radicales libres en este sistema para concentraciones variables de cobalto. Se observa una generación creciente de radicales hidroxilo conforme se aumenta la concentración de catalizador. Asimismo, en la misma figura también se observa que la velocidad de desaparición de estos radicales se incrementa a partir de una concentración umbral de catalizador entorno a 2 x 10^{-4} M, (figura 4.1.).

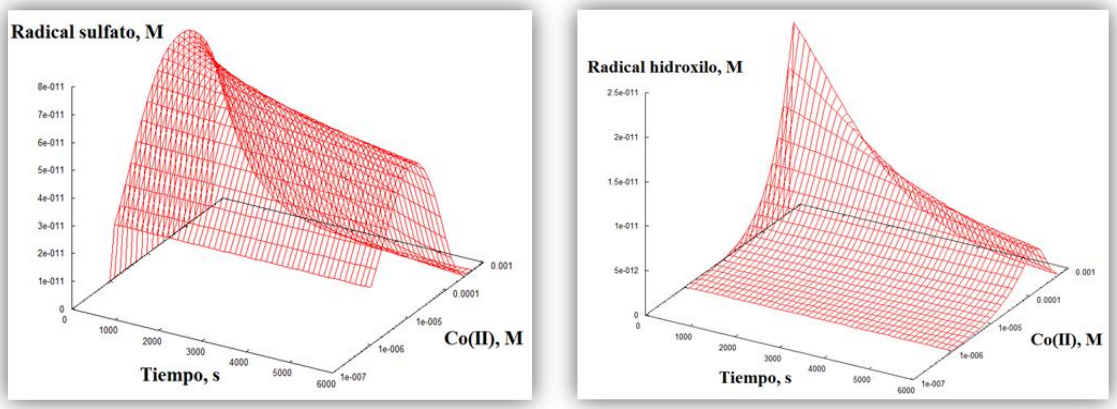


Figura 4.1. Simulación de la descomposición catalítica de Oxone® =8,0x10^{-3} M, T = 20 ºC, $pH_{inicial}$ = 2,0. Evolución de radicales hidroxilo y sulfato en función de la concentración inicial de Co(II)**.**

En el caso de los radicales sulfato, el comportamiento encontrado es similar, si bien la velocidad de desaparición de esta especie a partir de una cierta concentración de cobalto se incrementa sobremanera de tal modo que el máximo en concentración de radicales disminuye a partir de la ya mencionada concentración umbral de catalizador.

Si lo que se varía es la concentración inicial de monopersulfato potásico, se obtienen resultados similares (figura 4.2.).

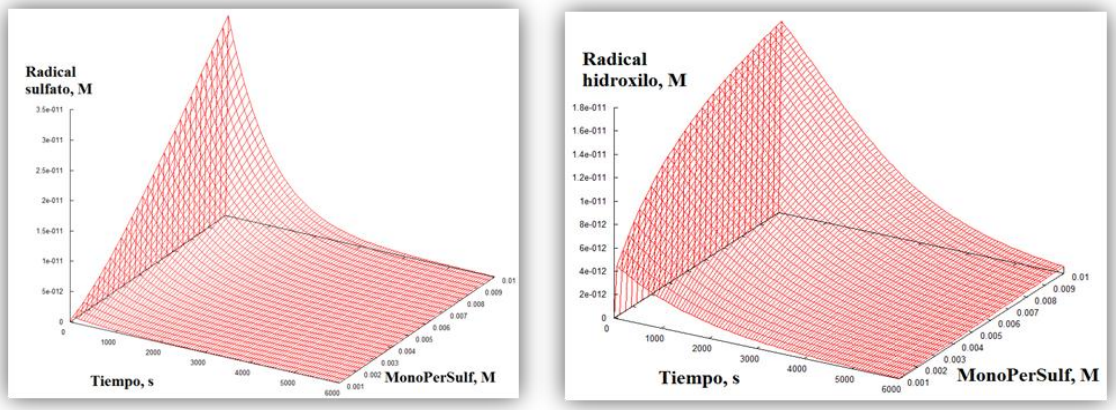


Figura 4.2. Simulación de la descomposición catalítica de Oxone® mediante Co(II)=4,0x10^{-4} M, T = 20 ºC, $pH_{inicial}$ = 2,0. Evolución de radicales hidroxilo y sulfato en función de la concentración inicial de monopersulfato.

4.6.1. DESCOMPOSICIÓN DE MONOPERSULFATO POTÁSICO EN PRESENCIA DEL CATALIZADOR HETERÓGENO PEROVSKITA

De los diferentes catalizadores heterogéneos probados, solamente la perovskita, ($LaTi_{0.15}Cu_{0.8}5O_3$), demostró tener actividad efectiva. Así, en los ensayos efectuados se verificó la influencia de la concentración inicial del ión monopersulfato y del pH en el proceso, (figuras 8 y 9, Comunicación II), observándose para este último el efecto beneficioso de su aumento.

World Academy of Science, Engineering and Technology 57 2009

Catalytic Decomposition of Potassium Monopersulfate. Influence of Variables

Javier Rivas, Olga Gimeno, Maria Carbajo, and Teresa Borralho

***Abstract*—**Potassium monopersulfate has been decomposed in aqueous solution in the presence of Co(II). The effect of the main operating variables has been assessed. Minimum variations in pH exert a considerable influence on the process kinetics. Thus, when no pH adjustment is considered, the actual effect of variables like initial monopersulfate and/or catalyst concentration may be hindered. As expected, temperature enhances the monopersulfate decomposition rate by following the Arrhenius law. The activation energy in the proximity of 85 kJ/mol has been obtained. Amongst the different solids tested in the monopersulfate decomposition, only the perovskite $LaTi_{0.15}Cu_{0.85}O_3$ has shown a significant catalytic activity.

***Keywords*—**Monopersulfate, Oxone®, Sulfate radicals, Water treatment.

I. Introduction

THE potassium monopersulfate molecule, commercially known as OXONE®, has recently attracted some attention in the removal of contaminants dissolved in water. The increasing application of OXONE® in water remediation studies relies on the potential oxidizing capacity of the radicals generated after its decomposition [1]. The monopersulfate molecule scission can be carried out by homogenous catalysis in the presence of transition metals [2], heterogeneous catalysis by oxides [3], from the application of radiant energy [4] or by simple thermal decomposition [1].

From a practical point of view, application of OXONE® has been limited to chlorine complement in swimming pools disinfection. At laboratory scale some authors have investigated the potential of OXONE® in the removal of phenols, HAPs, pesticides, and dyes [5] - [7].

Although OXONE® is raising some expectation as an alternative water remediation technology; the number of works focused on its decomposition kinetics is rather low. Accordingly, this study has been carried out with the aim of elucidating the influence of some operating variables in OXONE® decomposition when either Co(II) is used as homogenous catalyst or a perovskite solid is utilized as heterogeneous catalyst. Use of heterogeneous catalysis is highly recommended due to advantages like easiness of catalyst separation, wider range of working pH, etc.

Javier Rivas is with Department of Chemical Engineering and Physical Chemistry of the University of Extremadura. 06071 Badajoz Spain (phone: 00-34-924-289300; fax: 00-34-289385; e-mail: fjrivas@ unex.es).

The authors thank the economic support received from the CICYT of Spain and European FEDER funds through project CTQ 2006/04745.

II. Materials and Procedure

OXONE® (Aldrich) decomposition was carried out in a jacketed cylindrical 2 L glass reactor equipped with sampling port, temperature controller, mechanic agitation and pH sensor. Temperature was regulated by circulating water through the reactor jacket. Initial pH of the reaction media was achieved by addition of concentrated perchloric acid or sodium hydroxide depending on the predetermined conditions.

OXONE® was monitored with time by iodometric determination. Homogenous catalysis were $Co(NO_3)_2$, $FeSO_4$, $CuSO_4$, $MnSO_4$, $Ti_2(SO4)_3$. All of them were purchased from Panreac. Heterogeneous catalytic experiments were conducted by using a perovskite type catalyst synthesized in the laboratory [8]. The solid catalyst was tested in slurry mode by addition of the solid directly into the aqueous OXONE® solution.

III. Results and Discussion

A. Homogeneous Catalysis

Several transition metals Co(II), Fe(II), Cu(II), Mn(II), and Ti(III) were tested to assess their potential catalytic activity in the monopersulfate decomposition reaction. However, only Co(II) showed an appreciable activity. Accordingly, this metal was thereafter used in this study.

i- Influence of Co(II) concentration

The catalytic mechanism involving Co(II) suggests that this metal participates in a redox cycle preventing the precipitation of the insoluble $Co(OH)_3$ ($K_S = 3.2 \times 10^{-45}$).

$$Co(II) + H_2O \rightarrow CoOH^+ + H^+ \quad (1)$$

$$CoOH^+ + HSO_5^- \rightarrow CoO^+ + H_2O + SO_4^{-o} \quad (2)$$

$$CoO^+ + 2\,H^+ \rightarrow Co(III) + H_2O \quad (3)$$

$$Co(III) + HSO_5^- \rightarrow Co(II) + H^+ + SO_5^{-o} \quad (4)$$

$$SO_4^{-o} + Co(II) \rightarrow SO_4^{=} + Co(III) \quad (5)$$

Traditionally, the catalyst kinetic order for OXONE® decomposition has been assumed unity in a wide range of pH [9]. Fig. 1 shows the evolution profiles for the normalized monopersulfate concentration with time for a series of experiments conducted under different initial Co(II) amounts.

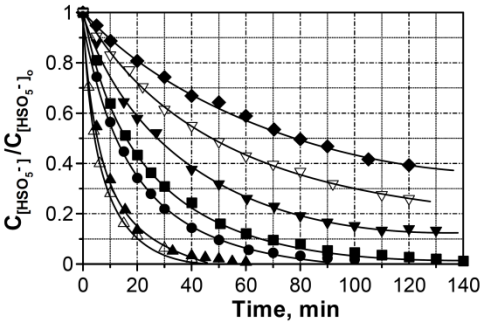


Fig. 1 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions: T = 20 ºC, initial pH = 2.0, V = 2 L, C_{HSO5^-o} = 0.01 M, $C_{Co(II)}$ = (M x 10^4): ♦, 0.50; ∇, 0.75; ▼, 1.0; ■, 2.1; ●, 5.0; ▲, 6.9; Δ, 10.0.

At the sight of HSO_5^- concentration curvature in Fig. 1, it is suggested that this species follows simple first order kinetics so a plot of the natural logarithm of monopersulfate concentration versus time should yield a straight line (see (6)).

$$\ln\left[\frac{C_{HSO_{5o}^-}}{C_{HSO_5^-}}\right]_{t=0} = k\frac{C^n_{Co(II)}}{C^m_{H^+}} \times t = k_{Observed} \times t \qquad (6)$$

Additionally, if initial rates are only considered it follows that:

$$\ln\left[-r_o\right] = \ln\left[-\frac{dC_{HSO_5^-}}{dt}\right]_{t=0} = n \times \ln\left[C_{Co(II)}\right]_{t=0} + Const. \qquad (7)$$

From (6) and (7) the value of "n" could be deduced through the convenient plot (see Fig. 2).

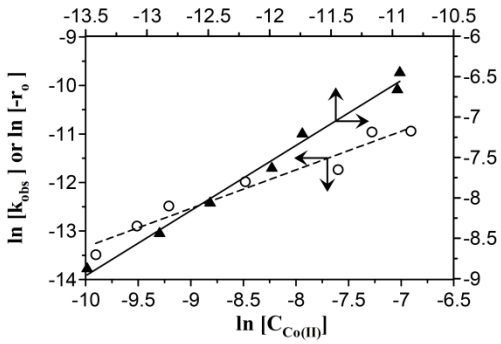


Fig. 2 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions as in Fig. 1. O, ln($-r_o$); ▲, ln($k_{Observed}$)

Slope values of 0.8 and 0.93 were obtained for plots of ln($-r_o$); and ln($k_{Observed}$), respectively, close to the first order reported in the literature. Differences could be attributed to small changes in pH, both at the beginning of the process and along the reaction.

ii- Influence of HSO_5^- concentration.

According to previous studies [9], the apparent reaction order of monopersulfate decomposition in the presence of Co(II) is one. This statement was analyzed by conducting an experimental reaction series by varying the initial OXONE® concentration. Fig. 3 shows the results obtained:

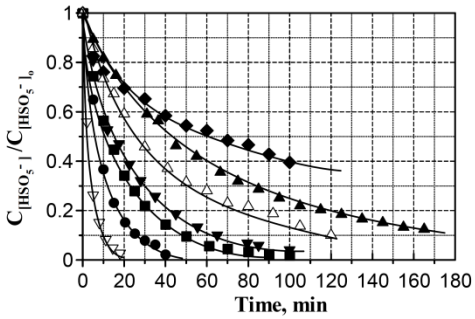


Fig. 3 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions: T = 20 ºC, initial pH range= 1.73-2.56, V = 2 L, $C_{Co(II)}$ = 5 x 10^{-4} M, C_{HSO5^-o} = (M x 10^3): ♦, 60; ▲, 37; Δ, 28; ▼, 19; ■, 8.5; ●, 4.5; ∇, 1.9.

From Fig. 3 it is initially deduced that HSO_5^- decomposition does not follow a first order kinetics. However in these experiments an important parameter has not been considered. Thus, potassium monopersulfate is a weak acid (pK = 9.2) and different initial concentrations of this acid lead to different initial reaction pH´s. In other circumstances, the aforementioned differences are rather negligible and should not appreciably influence the kinetics of the process, however, proton concentration is a key parameter in HSO_5^- decomposition and these small differences in pH are enough to significantly vary the reaction rate. Therefore, the method of initial rates was adopted by considering the initial pH in each case and order -1 regarding protons concentration. If reported kinetics are right, a plot of ln($-r_o$) versus $\ln\left[\frac{C_{HSO_5^-}}{C_{H^+}}\right]_{t=0}$ should lead to a straight line of slope unity. Fig. 4 shows the aforementioned plot. The slope of the straight line was 0.90 (R^2 = 0.92), close to the experimental value given in other works.

Given the significant role played by H^+, a final series was completed by adjusting the initial pH of the reaction in the interval 0.97 – 3.1.

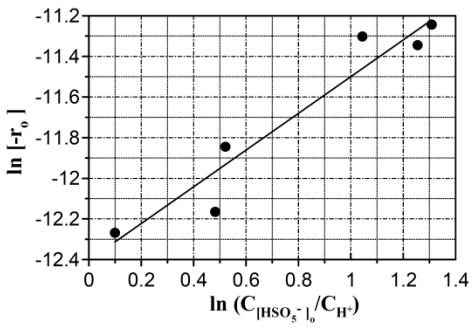


Fig. 4 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions as in Fig. 3

iii-Influence of initial pH

The influence of protons is limited by the low solubility of cobalt hydroxides. Thus, the range of pH was investigated between 1.0 and 3.1. Fig. 5 shows the results obtained.

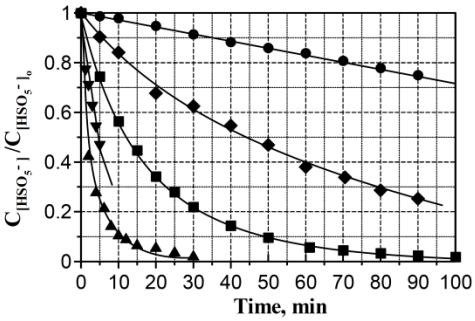


Fig. 5 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions: T = 20 ºC, V = 2 L, $C_{Co(II)}$ = 5.0 x 10^{-4} M, C_{HSO5^-o} = 0.01 M, pH = (initial): ●, 0.97; ♦, 1.5; ■, 2.1; ▼, 2.5; ▲, 3.1

As observed, the higher the initial pH, the higher the conversion rate for monopersulfate depletion. Although pH was not strictly constant along the whole reaction period, the observed rate constant calculated from the profiles in Fig. 4 were used to determine the H^+ reaction order. Additionally, data at time zero were also used (no pH change) to calculate the same parameter. The slope calculated in the plots ln(-r_o); or ln($k_{Observed}$) versus ln(C_{H+}) led to values of -1.02 in both cases.

iv-Influence of temperature

Temperature effect was investigated in the interval 8.5 – 30 ºC. Fig. 6 illustrates the normalized evolution profiles of the monopersulfate concentration as a function of time.

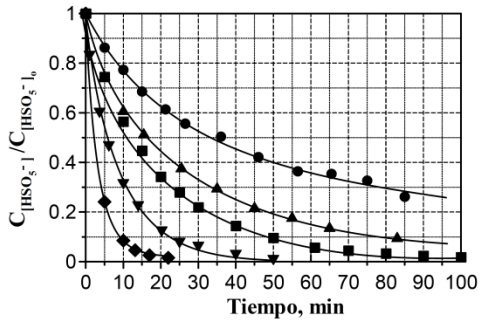


Fig. 6 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions: V = 2 L, $C_{Co(II)}$ = 5.0 x 10^{-4} M, C_{HSO5^-o} = 0.01 M, pH = 2.1, T = (ºC): ●, 8.5; ▲, 13.5; ■, 19; ▼, 25; ♦, 30

As expected, temperature exerted a positive influence on monopersulfate decomposition, however, this faster decomposition does not involve a higher generation of free radicals. Similarly to hydrogen peroxide decomposition, an excessive temperature might induce a higher fraction of inefficient decomposition into sulfate and oxygen.

An Arrhenius plot of the observed rate constants led to an activation energy of 85 kJ/mol. However if initial rates are considered, this value dropped to 60 kJ/mol although a lower correlation coefficient was obtained (see Fig. 7). The first value seems to be more accurate.

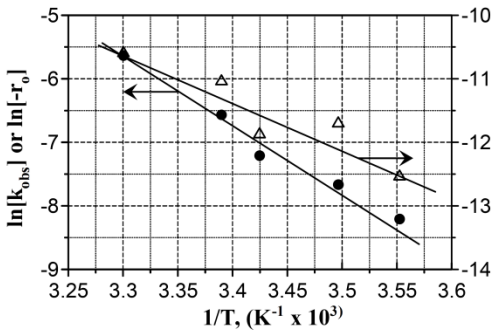


Fig. 7 Arrhenius plot for the homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions as in Fig. 6. Δ, ln(-r_o); ●, ln($k_{Observed}$)

B. Heterogeneous Catalysis

i-Influence of catalyst load

Several solids were tested to assess their catalytic activity in monopersulfate decomposition. Goethite, ruthenium supported on ceria, and platinum supported on alumina did show no significant catalytic activity. Only the perovskite $LaTi_{0.15}Cu_{0.85}O_3$ offered a considerable effect on OXONE® disappearance. This solid has also been used in catalytic ozonation processes [8]. Fig. 8 displays the influence of this catalyst at pH 7.0.

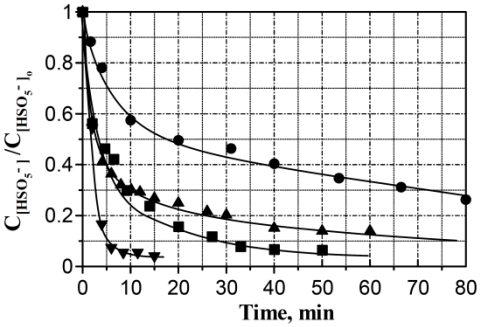


Fig. 8 Heterogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by $LaTi_{0.15}Cu_{0.85}O_3$. Experimental conditions: T = 20 ºC, V = 2 L, $C_{HSO5^-_o}$ = 0.01 M, pH = 7.0 (initial); Solid concentration (g/L): ●, 0.1; ▲, 0.25; ■,0.50; ▼, 1.00.

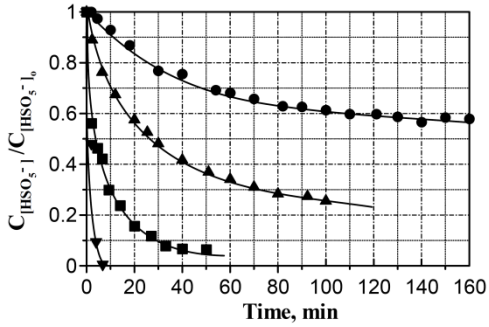


Fig. 9 Heterogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by $LaTi_{0.15}Cu_{0.85}O_3$. Experimental conditions: T = 20 ºC, V = 2 L, $C_{HSO5^-_o}$ = 0.01 M, Solid concentration 0.5 g/L; pH = (initial): ●, 4.5; ▲, 5.3; ■,6.6; ▼, 11.3.

The mechanism of monopersulfate decomposition must involve an adsorption stage onto active sites similar to the one described by (6) – (9).

$$HSO_5^- \rightleftharpoons SO_5^= + H^+ \quad (6)$$

$$SO_5^= + X \text{ (Active site)} \rightleftharpoons [SO_5\text{-}X]^= \quad (7)$$

$$[SO_5\text{-}X]^= \rightleftharpoons [^{-o}O\text{-}X\text{-}SO_4^{o-}]_{\text{Activated complex}} \xrightarrow{H^+} HO^o + X + SO_4^{o-} \quad (8)$$

or alternatively:

$$[SO_5\text{-}X]^= \rightleftharpoons [^{-o}O\text{-}X\text{-}SO_4^{o-}]_{\text{Activated complex}} \longrightarrow ½\, O_2 + X + SO_4^= \quad (9)$$

Obviously, from an environmental point of view (8) is the preferred pathway in terms of oxidising agent generation. The predominance of (8) or (9) is out of the scope of this study and will be addressed in the future.

ii- Influence of HSO_5^- concentration.

Contrarily to homogeneous experiments, monopersulfate initial concentration did not affect its evolution conversion with time (results not shown). It is suggested that under the operating conditions used in this study, first order kinetics apply to the peroxide concentration.

iii- Influence of reaction pH.

As observed in Fig. 9 pH exerts a crucial role in monopersulfate decomposition, likely the adsorption process is favored at high pH when the dissociation percentage of the molecule is increased. An increase in pH is also beneficial in terms of metal leaching. Thus, release of active metallic species from solid catalysts is normally associated to low pH values.

IV. Conclusion

Sulfate radicals generated after the decomposition of OXONE® seems to be a promising alternative in wastewater treatment. The potential application of these radicals is similar to the well known hydroxyl radicals, however some controversial aspects should be addressed before scaling up of this technology:

-The $SO_4^=$ formed as an end product has to be considered. Removal of sulfates should comply with regulatory limits.

-Similarly to sulfates, if homogenous catalysts are used (e.g. Co(II)), these have to be removed and reused from the treated effluent.

-Development of heterogeneous catalyst should be encouraged when contemplating this technology. Moreover, Supporting of heterogeneous catalyst should also be preferred to slurry modes of action.

Acknowledgment

The authors thank the contribution made by Mrs. Jiménez Cascarrón.

References

[1] F. J. Rivas, F. J. Beltrán, F. Carvalho, and P. M. Alvarez, "Oxone promoted wet air oxidation of landfill leachates," *Ind. Eng. Chem. Res.* , 44, pp 749-758, 2005.

[2] J. E. Bennett, B. C. Gilbert, and J. K. Stell, "Mechanisms of peroxide decomposition. EPR studies of the one electron oxidation of the peroxymonosulphate anion and the reactions of SO_5^{-o}," *J. Chem. Soc. Perkin Trans*., 2, pp 1105, 1991.

[3] G. P. Anipsitakis, and D. D. Dionysiou, "Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants," *Environ. Sci. Technol.,* 38, pp 3705-3712, 2004.

[4] J. Fernandez , P. A. Maruthamuthu, and J. Kiwi, "Photobleaching and mineralization of Orange II by oxone and metal ions involving Fenton like chemistry under visible light," *J. Photochem & Photobiol. A,.* 161, pp 185, 2004.

[5] URL: www.dupont.com/oxone/

[6] G. P. Anipsitakis, and D. D. Dionysiou, "Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants," *Environ. Sci. & Technol*., 38, pp 3705-3712, 2004.

[7] F. J. Rivas, R. Garcia de la Calle, J. F. Garcia Araya, and O. Gimeno, "Promoted wet air oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons," *J. Hazard. Mater.*, 41, pp 4672-4685, 2007.

[8] M. Carbajo, F. Beltrán, O. Gimeno, B. Acedo, and F. J. Rivas, "Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalysts," J. Appl. Catal. Part B, 74, pp 203-210, 2007.

[9] Z. Zhang, and J. O. Edwards, "Chain lengths in the decomposition of peroxomonosulfate catalyzed by cobalt and vanadium. Rate law for catalysis by vanadium," *Inorg. Chem.*, 31, pp 3514-3517, 1992.

World Academy of Science, Engineering and Technology 57 2009

Catalytic Decomposition of Potassium Monopersulfate. The Kinetics

Olga Gimeno, Javier Rivas, Maria Carbajo, and Teresa Borralho

***Abstract*—**Potassium monopersulfate has been decomposed in aqueous solution in the presence of Co(II). The process has been simulated by means of a mechanism based on elementary reactions. Rate constants have been taken from literature reports or, alternatively, assimilated to analogous reactions occurring in Fenton´s chemistry. Several operating conditions have been successfully applied.

***Keywords*—**Monopersulfate, Oxone®, Sulfate radicals, Water treatment.

I. Introduction

THE potassium monopersulfate molecule, (OXONE®), has recently attracted some attention in the removal of aqueous contaminants. OXONE® decomposition leads to the formation of free radicals [1]. The latter species are responsible of the oxidation of organic and inorganic pollutants. OXONE® scission can be carried out by homogenous catalysis in the presence of transition metals [2, 3]. The mechanism is similar to the well documented Fenton´s chemistry. However, until now, there is a clear lack of proposals to explain the mechanism taking place when OXONE® is decomposed.

The number of potential reactions occurring in the homogeneous decomposition of OXONE® is too high to propose a complete reaction mechanism, however, from published data, a first approach to the actual set of reactions can be accomplished.

This study has been carried out with the aim of initiate a first advance in the kinetics of monopersulfate decomposition in the presence of cobaltous ion. Experimental data obtained under the influence of different operating variables have been used to obtain the unknown adjustable parameters.

II. Materials and Procedure

OXONE® (Aldrich) decomposition was carried out in a jacketed cylindrical 2 L glass reactor equipped with sampling port, temperature controller, mechanic agitation and pH sensor. Temperature was regulated by circulating water through the reactor jacket. Initial pH of the reaction media was achieved by addition of concentrated perchloric acid or sodium hydroxide depending on the predetermined conditions.

OXONE® was monitored with time by iodometric determination. Homogenous catalysis was $Co(NO_3)_2$ purchased from Panreac.

III. Results and Discussion

As stated previously, the chemistry of the sulfate radical is not well established yet. Several reactions are under controversy or/and the true rate constants have not been documented. A survey on the past and recent literature regarding the different reactions involved in monopersulfate decomposition has allowed proposing the following reaction mechanism.

Initiation:

$HSO_5^- + Co(II) \rightarrow OH^- + Co(III) + SO_4^{-o}$ $\quad k = 100\ M^{-1}s^{-1}$ (1)

$HSO_5^- + Co(II) \rightarrow Co(III) + HO^o + SO_4^{=}$ $\quad k = 100\ M^{-1}s^{-1}$ (2)

$H_2O_2 + Co(II) \rightarrow OH^- + Co(III) + HO^o$ $\quad k = 10\ M^{-1}s^{-1}$ (3)

Propagation:

$HSO_5^- + SO_4^{-o} \rightarrow HSO_4^- + SO_5^{-o}$ $\quad k < 1 \times 10^5\ M^{-1}s^{-1}$ (4)

$SO_4^{-}{}^{\circ} + H_2O \rightleftharpoons OH^{\circ} + HSO_4^-$ $\quad k = 7.3\ s^{-1}\ k- = 3.5\times10^5\ M^{-1}s^{-1}$ (5)

$2SO_5^{-}{}^{\circ} \rightarrow 2SO_4^{-}{}^{\circ} + O_2$ $\quad k = 2.15 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$ (6)

$HO^o + HSO_5^- \rightarrow + SO_5^{-o} + H_2O$ $\quad k = 1.0 \times 10^7\ M^{-1}s^{-1}$ (7)

Termination:

$2SO_4^{-}{}^{\circ} \rightarrow S_2O_8^{=}$ $\quad k = 7.5 \times 10^8 - 3.6 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$ (8)

$2SO_5^{-}{}^{\circ} \rightarrow S_2O_8^{=} + O_2$ $\quad k = 3.5 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$ (9)

$2HO^o \rightarrow H_2O_2$ $\quad k = 5.2 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$ (10)

$SO_4^{-o} + Co(II) \rightarrow SO_4^{=} + Co(III)$ $\quad k = 1.0 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$ (11)

$HO^o + Co(II) \rightarrow HO^- + Co(III)$ $\quad k = 1.0 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$ (12)

Additional reactions:

$S_2O_8^{=} + H_2O \rightarrow HSO_5^- + HSO_4^-$ $\quad k = 7.5 \times 10^{-5}\ M^{-1}s^{-1}$ (13)

$HSO_5^- + Co(III) \rightarrow Co(II) + H^+ + SO_5^{-o}$ $\quad k = 0.35\ M^{-1}s^{-1}$ (14)

The set of first order differential equations derived from reactions 1-14 was numerically solved by using the 4th order Runge Kutta approach.

Additionally, from the previous mechanism, the following considerations should be taken into account:

-Known rate constants have been taken from references [2, 4-7]. Unknown parameters are in italics.

-The initiation reactions 1-2 have been considered to have a value similar to the one reported for the catalysed

Olga Gimeno is with Department of Chemical Engineering and Physical Chemistry of the University of Extremadura. 06071 Badajoz Spain (phone: 00-34-924-289300; fax: 00-34-289385; e-mail: ogimeno@ unex.es).

The authors thank the economic support received from the CICYT of Spain and European FEDER funds through project CTQ 2006/04745.

decomposition of hydrogen peroxide by Fe(II) in pure water. Reaction 3 rate constant has been given a lower value. Cobalt (II) is not normally used in Fenton like reactions.

-Reaction 7 has been compared to the reaction of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide. A similar value for the corresponding k value has been assumed.

-Reactions 11 and 12 have been considered to be similar to the reaction of HOº radicals with Fe(II). Accordingly, an analogous rate constant has been chosen.

-Reaction 14 has been considered responsible of Co(II) regeneration. A regeneration stage has to be contemplated since in the absence of Co(II) the process would come to a halt. This rate constant was initially fitted by using one of the most representative runs. Thereafter the model was tested for the rest of operating conditions.

At this point, it has to be highlighted that the number of unknown parameters is too high, however, most of approximations have some logic behind and, likely, true rate constants should not be too different. To check for the validity of the proposed model, several operating conditions were tested.

i- Influence of Co(II) concentration

Traditionally, the kinetics of monopersulfate decomposition in the presence of Co(II) has been given order one regarding the catalyst concentration [8]. The proposed mechanism was applied in a interval of Co(II) concentration from 1.0 x 10^{-5} to 20 x 10^{-4} M.

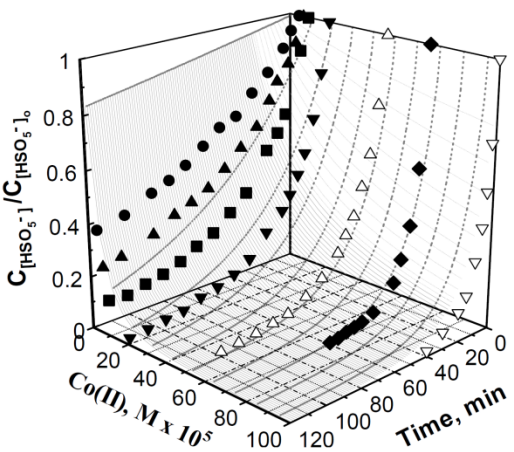


Fig. 1 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions: T = 20 ºC, initial pH = 2.0, V = 2 L, $C_{HSO5^-_o}$ = 0.01 M, $C_{Co(II)}$ = (M x 10^4): ♦, 6.9; ∇, 10.0; ▼, 2.1; ■, 1.0; ●, 0.5; ▲, 0.75; Δ, 5.0. (Mesh: model simulation)

As observed from Fig. 1, the model acceptably simulates the monopersulfate depletion profiles in the presence of varying amounts of cobalt. From theoretical data the order kinetics regarding catalyst concentration could be calculated (first order regarding monopersulfate concentration was assumed).

Thus, the following figure shows the natural logarithm of the apparent pseudofirst order rate constant versus the corresponding logarithm for cobalt concentration.

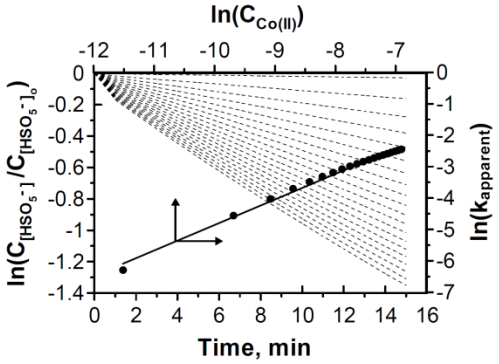


Fig. 2 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions as in Fig. 1. Theoretical reaction order regarding catalyst concentration

From Fig. 2 a theoretical reaction order for cobalt of roughly 0.82 was obtained, similar to the experimental value of 0.8 and close to 1.0 given by other authors [8].

ii- Influence of monopersulfate concentration

The reaction order regarding monopersulfate concentration has been reported to be one [8].

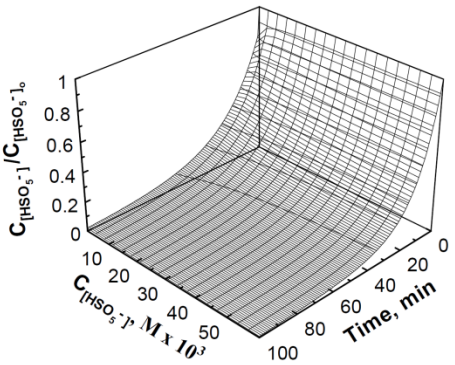


Fig. 3 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions: T = 20 ºC, initial pH = 2.0, V = 2 L, $C_{Co(II)}$ = 5 x 10^{-4}. Model simulation

Experiments carried out at different initial concentration of monopersulfate led to negative values of the reaction order. However, the latter results were the consequence of using a different initial pH (it has to be pointed out the acidic nature of OXONE®). A more exhaustive analysis of monopersulfate influence resulted in a concordance with literature data. The

World Academy of Science, Engineering and Technology 57 2009

proposed model avoided pH problems (it was assumed to be constant in the set of differential equations) and could simulate the OXONE® profiles with time by keeping constant the rest of operating variables. Fig. 3 shows the results obtained at pH 2.

As illustrated in Fig. 3, OXONE® initial concentration does not significantly affect its conversion profile, typical of first order systems.

iii- Influence of pH

pH is one of the most important parameters in Fenton´s chemistry. Analogously, this parameter is fundamental in monopersulfate decomposition in the presence of cobalt (II). It is postulated that pH must influence to a higher extent reactions between molecules rather than reactions involving radicals. Thus, initiation reactions (1-3) and cobalt regeneration (reaction 14) are suggested to be clearly influenced by pH. Likely, some of them involve the formation of complexes governed by pH media. A sensitivity analysis of the aforementioned rate constants revealed that the controlling stage was cobalt regeneration. As a consequence, it was decided to adjust k_{14} to minimize differences between experimental and calculated results. The dependence of k_{14} with pH was thereafter assessed.

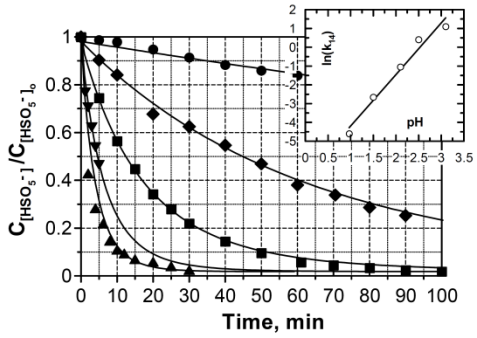


Fig. 4 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions: T = 20 ºC, V = 2 L, $C_{Co(II)} = 5.0 \times 10^{-4}$ M, $C_{HSO5^-_o} = 0.01$ M, pH = (initial): ●, 0.97; ♦, 1.5; ■, 2.1; ▼, 2.5; ▲, 3.1. (lines: model calculations)

Fig. 4 shows the fitted monopersulfate profiles and the excellent concordance with experimental results. Also, the inset in this figure shows the relationship between pH and k14. The expression relating both parameters is:

$$\mathrm{Ln}(k_{14}) = -6.94 + 2.74\ \mathrm{pH} \quad R^2 = 0.97 \qquad (15)$$

iv-Influence of temperature

Temperature effect was investigated in the interval 8.5 – 30 ºC. Similarly to pH influence, it was suggested that this parameter predominantly influenced k_{14}. Consequently, this parameter was again fitted to minimize experimental and model monpersulfate depletion profiles.

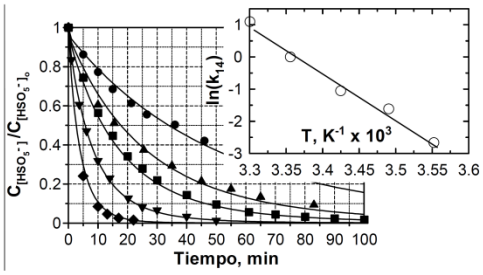


Fig. 5 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions: V = 2 L, $C_{Co(II)} = 5.0 \times 10^{-4}$ M, $C_{HSO5^-_o} = 0.01$ M, pH = 2.1, T = (ºC): ●, 8.5; ▲, 13.5; ■, 19; ▼, 25; ♦, 30. (Lines: model calculations)

Fig. 5 illustrates the notorius influence of temperature on the monopersulfate depletion profiles. The proposed model acceptably simulates the OXONE® conversion by just considering the Arrhenius dependence of k_{14} on temperature (in Kelvin) at pH 2.1 (see inset in Fig. 5):

$$\mathrm{Ln}(k_{14}) = 48.5 - 14400/T \quad R^2 = 0.98 \qquad (16)$$

Fig. 6 depicts the influence of temperature by considering a wider range of temperatures.

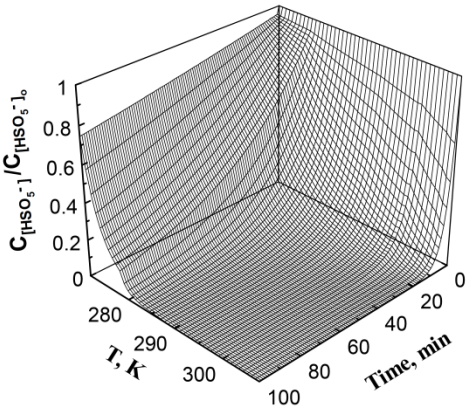


Fig. 6 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions: V = 2 L, $C_{Co(II)} = 5.0 \times 10^{-4}$ M, $C_{HSO5^-_o} = 0.01$ M, pH = 2.1. Model simulation

From the previous discussion it is suggested that reaction 14, i.e. cobalt regeneration, is fundamental in this system.

Two more experiments were carried out in the presence of free radical scavengers to avoid monopersulfate decomposition through reactions 4 and 7.

Fig. 7 shows the results obtained in the presence of 0.01 M of methanol or tert-butyl alcohol.

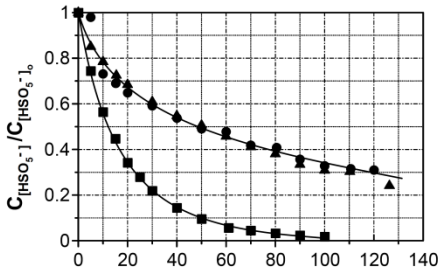


Fig. 7 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions: V = 2 L, $C_{Co(II)}$ = 5.0 x 10^{-4} M, C_{HSO5^-o} = 0.01 M, pH = 2.1, T = 20 ºC. ●, 0.01 M methanol; ▲, 0.01 M tert-butanol; ■, No scavenger

Fig. 7 demonstrates that radicals play an important role in monopersulfate decomposition. By assuming that radicals have been trapped by the scavengers, a simple pseudofirst order kinetics can be applied so the rate constant of monopersulfate with cobalt can be tentatively determined. The results should be taken with caution because scavengers can also interfere in the formation of complexes needed for monopersulfate decomposition.

Fig. 8 shows the aforementioned pseudofirst order plot.

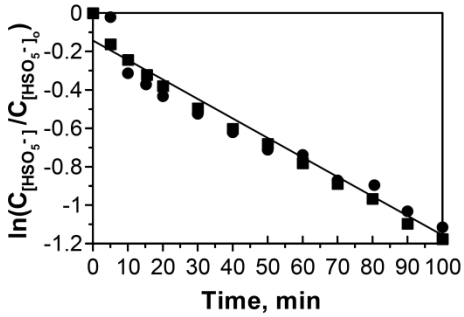


Fig. 8 Homogeneous catalytic decomposition of HSO_5^- by Co(II). Experimental conditions: V = 2 L, $C_{Co(II)}$ = 5.0 x 10^{-4} M, C_{HSO5^-o} = 0.01 M, pH = 2.1, T = 20 ºC. ●, 0.01 M methanol; ■, 0.01 M tert-butanol

From the slope in Fig. 8, the calculated pseudofirst order rate constant was 1.67 x 10^{-4} s^{-1}, i.e. after dividing by cobalt concentration, the second order rate constant is 0.34 M^{-1} s^{-1}, similar to 0.35 M^{-1} s^{-1}obtained after fitting k_{14} in the proposed model. It is hypothesized that reaction 14 does control the process in the absence of radicals and is a key stage in monopersulfate decomposition.

IV. Conclusion

-An attempt has been made to simulate the monopersulfate decomposition in the presence of Co(II). For this purpose, a set of elementary reactions have been considered. Some of them have been taken from the literature while others have been related to the analogous Fenton´s chemistry.

-The mechanism is capable of acceptably simulate monopersulfate decomposition under different conditions of temperature, pH and reagents concentration.

-A Co(II) regeneration stage is envisaged as a crucial step in the process.

-A number of rate constants have been assumed. Future work on determining these unknown parameters is advised.

-Other reactions not considered in this study should also be contemplated in some particular systems (i.e. inefficient monopersulfate decomposition, formation of complexes, etc.)

References

[1] F. J. Rivas, F. J. Beltrán, F. Carvalho, and P. M. Alvarez, "Oxone promoted wet air oxidation of landfill leachates," Ind. Eng. Chem. Res., 44, pp 749-758, 2005.

[2] J. E. Bennett, B. C. Gilbert, and J. K. Stell, "Mechanisms of peroxide decomposition. EPR studies of the one electron oxidation of the peroxymonosulphate anion and the reactions of SO5-º," J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, pp 1105, 1991.

[3] G. P. Anipsitakis, and D. D. Dionysiou, "Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants," Environ. Sci. Technol., 38, pp 3705-3712, 2004.

[4] Y. Tang, R. P. Thorn, R. L. Mauldin, P. H. Wine, "Kinetics and spectroscopy of the SO4- radical in aqueous solution". J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry, 44, pp 243, 1988

[5] A. N. Yermakov, B. M. ZhitomirskG. A..; Poskrebyshev, D. M. Sozurakov, " The branching ratio of SO5- radicals self reaction in aqueous solution." J. Phys. Chem., 97, pp 10712, 1993

[6] A. N. Yermakov, G. A. Poskrebyshev, S. I. Stoliarov, "Temperature dependence of the branching ratio of SO5- radicals self reaction in aqueous solution". J. Phys. Chem., 100, pp 3557, 1996

[7] Z. Zhang, J. O. Edwards, P. H. Rieger, "The decomposition of peroxomonosulfate induced by manganese (II) in acid solution". Inorg. Chim. Acta. 221, pp 25, 1994

[8] Z. Zhang, and J. O. Edwards, "Chain lengths in the decomposition of peroxomonosulfate catalyzed by cobalt and vanadium. Rate law for catalysis by vanadium," Inorg. Chem., 31, pp 3514-3517, 1992.

ARTÍCULO V

"Aqueous pharmaceutical compounds removal by potassium monopersulfate. Uncatalyzed and catalyzed semicontinuous experiments"

4.7. OXIDACIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS MEDIANTE MONOPERSULFATO POTÁSICO EN PRESENCIA O AUSENCIA DE Co(II)

Una vez estudiada la descomposición de Oxone® en presencia de cobalto y la influencia de las principales variables de operación, a continuación se decidió aplicar el sistema a la eliminación de compuestos farmacéuticos.

4.7.1. REACCIONES EN AUSENCIA DE Co(II)

El monopersulfato potásico es capaz de oxidar por sí solo numerosas sustancias orgánicas en ausencia de agentes activadores del proceso (Yu *et al.*, 2010; Priewisch *et al.*, 2005; Desai *et al.*, 2005; Yan *et al.*, 2004). Con objeto de minimizar la descomposición ineficiente asociada a la presencia simultánea de concentraciones locales relativamente altas de oxidante y en su caso catalizador (cobalto), las reacciones para el estudio de este sistema se llevaron a cabo en régimen semicontinuo bombeando un caudal constante de solución de Oxone® a un reactor conteniendo los contaminantes objeto de estudio. La figura 1 muestra un esquema de la instalación experimental utilizada.

La figura 2 muestra los resultados preliminares obtenidos al tratar una mezcla de compuestos farmacéuticos mediante monopersulfato potásico a diferentes pH´s. El pH de la disolución era controlado mediante la correspondiente adición de una solución concentrada de NaOH a través de una bomba peristáltica.

A la vista de los resultados obtenidos, se comprueba como en líneas generales el pH afecta de forma positiva en el proceso de oxidación. Este efecto se hace patente de forma significativa en los casos de doxiciclina, ketorolac y especialmente acetaminofeno. Una influencia mínima del pH se observa en la eliminación de antipirina.

La cinética del proceso fue estudiada aplicando las correspondientes ecuaciones diferenciales al sistema en estudio en reacciones de oxidación de compuestos individuales. Estas ecuaciones son:

$$\frac{dC_{Farm}V}{dt} = -Vk_{Farm}C_{Farm}C_{SO_5^{2-}} \qquad (4.19)$$

$$\frac{dC_{SO_5^{2-}}V}{dt} = QC^*_{SO_5^{2-}} - Vk_{Farm}C_{Farm}C_{SO_5^{2-}} \qquad (4.20)$$

$$\frac{dV}{dt} = Q \qquad (4.21)$$

En las ecuaciones 4.19-21, C_{Fam} es la concentración del compuesto farmacéutico, V el volumen de reacción, k_{Farm} la constante de reacción de segundo orden, Q el caudal de disolución de monopersulfato introducido con concentración $C^*_{SO_5^{2-}}$ y finalmente $C_{SO_5^{2-}}$ es la concentración de monopersulfato en el reactor.

El sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden fue resuelto mediante el método de Runge-Kutta de 4º orden ajustando el parámetro k_{Farm} con objeto de minimizar las diferencias entre los perfiles de concentración calculados y experimentales para las especies analizadas en solución. La figura 3 muestra los resultados del proceso de modelización.

A la vista de los resultados se observa una aceptable modelización tanto de los perfiles de compuesto farmacéutico como de monopersulfato acumulado en solución.

En la tabla 1 se detallan los parámetros de ajuste del modelo utilizado.

Second order rate constants ($M^{-1} \cdot s^{-1}$) between monopersulfate and different pharmaceuticals. (Errors calculated from deviations of experimental and calculated target compound concentration).

	pH 2	pH 7	pH 9
Antipyrine	0.23 ± 0.03	0.23 ± 0.01	0.23 ± 0.01
Ketorolac	$4.3 \pm 0.6 \times 10^{-3}$	$4.3 \pm 0.2 \times 10^{-2}$	$4.3 \pm 0.3 \times 10^{-2}$
Acetaminophen	$8.3 \pm 0.2 \times 10^{-4}$	0.17 ± 0.03	0.42 ± 0.04
Doxycycline	1.05 ± 0.03	1.17 ± 0.05	1.58 ± 0.07
Caffeine	$1.25 \pm 0.05 \times 10^{-3}$	$3.33 \pm 0.04 \times 10^{-3}$	$3.33 \pm 0.04 \times 10^{-3}$

4.7.2. REACCIONES EN PRESENCIA DE Co(II)

La adición de cobalto como catalizador en la descomposición de monopersulfato mejoró de forma notable la eficacia del proceso. En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos utilizando cantidades variables de catalizador:

En este caso, las cantidades de monopersulfato utilizadas fueron cinco veces menores que las correspondientes a experimentos en ausencia de cobalto.

Por regla general, el cobalto ejerce un efecto positivo, si bien este efecto se hace menos notable a medida que se utilizan dosis mayores del catalizador. Es de destacar la eliminación eficaz de cafeína y acetaminofeno, sustancias refractarias a la acción del monopersulfato en procesos no catalíticos.

El efecto beneficioso del cobalto se debe al desarrollo de las siguientes reacciones:

$$\mathrm{HOOSO_3^- + M^{n+} \rightarrow \begin{cases} M^{n+1} + HO^- + SO_4^{-\bullet} \\ M^{n+1} + HO^\bullet + SO_4^{2-} \\ M^{n-1} + HO^+ + SO_5^{-\bullet} \end{cases}} \qquad (4.22)$$

Donde M es una especie metálica en solución. La reacción de iniciación se favorece a valores crecientes de pH, lo cual fue confirmado en experimentos llevados a cabo a pH controlado de 5.

El efecto de la concentración de Oxone® se pone de manifiesto en la figura 5.

Con la excepción del ketorolac, la concentración de agente oxidante ejerce un efecto positivo, si bien, a la vista de las figuras 4 y 5, parece ser que es la concentración de cobalto el parámetro más influyente.

La cinética del proceso fue estudiada teniendo en cuenta el mecanismo de reacciones que se muestra a continuación:

Reacciones de iniciación:

$$\mathrm{HSO_5^- + Co(II) \rightarrow OH^- + Co(III) + SO_4^{-\bullet}} \qquad k_{In-1} = ?\ M^{-1}s^{-1} \qquad (4.23)$$

$$\mathrm{HSO_5^- + Co(II) \rightarrow Co(III) + HO^\bullet + SO_4^{=}} \qquad k_{In-2} = ?\ M^{-1}s^{-1} \qquad (4.24)$$

$$\mathrm{H_2O_2 + Co(II) \rightarrow OH^- + Co(III) + HO^\bullet} \qquad k = 10\ M^{-1}s^{-1} \qquad (4.25)$$

Reacciones de propagación:

$HSO_5^- + SO_4^{-\bullet} \rightarrow HSO_4^- + SO_5^{-\bullet}$	k < 1x10^5 M^{-1}s^{-1}	*(4.26)*
$SO_4^{-\bullet} + H_2O \rightleftharpoons OH^\bullet + HSO_4^-$	k = 7,3 s^{-1} k^{-1} = 3,5x10^5 M^{-1}s^{-1}	*(4.27)*
$2SO_5^{-\bullet} \rightarrow 2SO_4^{-\bullet} + O_2$	k = 2,15x10^9 M^{-1}s^{-1}	*(4.28)*
$HO^\bullet + HSO_5^- \rightarrow SO_5^{-\bullet} + H_2O$	k = 1,0x10^7 M^{-1}s^{-1}	*(4.29)*

Reacciones de terminación:

$2SO_5^{-\bullet} \rightarrow S_2O_8^{=}$	k = 7,5x10^8 – 3,6x10^9 M^{-1}s^{-1}	*(4.30)*
$2SO_5^{-\bullet} \rightarrow S_2O_8^{=} + O_2$	k = 3,5x10^8 M^{-1}s^{-1}	*(4.31)*
$2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	k = 5,2x10^9 M^{-1}s^{-1}	*(4.32)*
$SO_4^{-\bullet} + Co(II) \rightarrow SO_4^{=} + Co(III)$	k = 1,0x10^8 M^{-1}s^{-1}	*(4.33)*
$HO^\bullet + Co(II) \rightarrow HO^- + Co(III)$	k = 1,0x10^8 M^{-1}s^{-}	*(4.34)*

Reacciones adicionales:

$S_2O_8^{=} + H_2O \rightarrow HSO_5^- + HSO_4^-$	k = 7,5x10^{-5} M^{-1}s^{-1}	*(4.35)*
$HSO_5^- + Co(III) \rightarrow Co(II) + H^+ + SO_5^\bullet$	k_{Reg} = ? M^{-1}s^{-1}	*(4.36)*
$HSO_5^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + HSO_4^-$	k_{Inef} = ? s^{-1}	*(4.37)*
$Cl^- + HO^\bullet \rightleftharpoons ClOH^{\bullet-}$	k = 4,3x10^9 M^{-1}s^{-1} k^{-1} = 6,1x10^9 M^{-1}s^{-1}	*(4.38)*
$ClOH^{\bullet-} + H^+ \rightarrow Cl^\bullet + H_2O$	k = 1,0x10^9 M^{-1}s^{-1}	*(4.39)*
$Cl^\bullet + SO_4^{=} \rightarrow Cl^- + SO_4^{-\bullet}$	k = 2,5x10^8 M^{-1}s^{-1}	*(4.40)*

Reacciones de oxidación:

$P_{Farm} + SO_4^{-\bullet} \rightarrow Produtos + SO_4^{=}$	k = 10^9-10^{10} M^{-1}s^{-1}	*(4.41)*
$P_{Farm} + HO^\bullet \rightarrow Produtos + HO^-$	k = 10^9-10^{10} M^{-1}s^{-1}	*(4.42)*
$P_{Farm} + HSO_5^- \rightarrow Produtos$	k_{Farm}= ? M^{-1}s^{-1}	*(4.43)*

En el mecanismo anterior las etapas clave parecen ser las reacciones de iniciación k_{In-1} y k_{In-2} (se asumen los valores utilizados en la simulación de la descomposición de Oxone® en agua ultrapura), la regeneración de cobalto k_{Reg} y la descomposición ineficiente de monopersulfato k_{Innef} que se minimiza mediante la adición limitada del agente oxidante.

El sistema de ecuaciones diferenciales resultante del mecanismo propuesto fue numéricamente resuelto mediante el algoritmo de Runge Kutta de cuarto orden.

La figura 6 muestra los resultados experimentales y calculados obtenidos. Esta muestra una aceptable simulación del proceso tanto en términos de eliminación de contaminante como de acumulación de monopersulfato. El mecanismo de reacciones propuesto fue además probado bajo diferentes condiciones de operación confirmando su viabilidad. Los valores de k_{Reg} utilizados en la simulación fueron: 0.35 $\pm$ 0.01 $M^{-1}s^{-1}$ para antipirina y acetaminofeno, 12.0 $\pm$ 1.1 $M^{-1}s^{-1}$ para doxiciclina y cafeina y 25.1 $\pm$ 3.5 $M^{-1}s^{-1}$ para ketorolac.

Como se apuntaba anteriormente, los parámetros más influyentes en la cinética parecen ser las etapas de iniciación y regeneración. Con objeto de visualizar esta influencia se realizó un análisis de sensibilidad. Esta reveló una influencia despreciable de las etapas de iniciación, un notable efecto de la reacción de regeneración de Co(II) a partir de Co(III) y de las reacciónes de oxidación (figura 4.3).

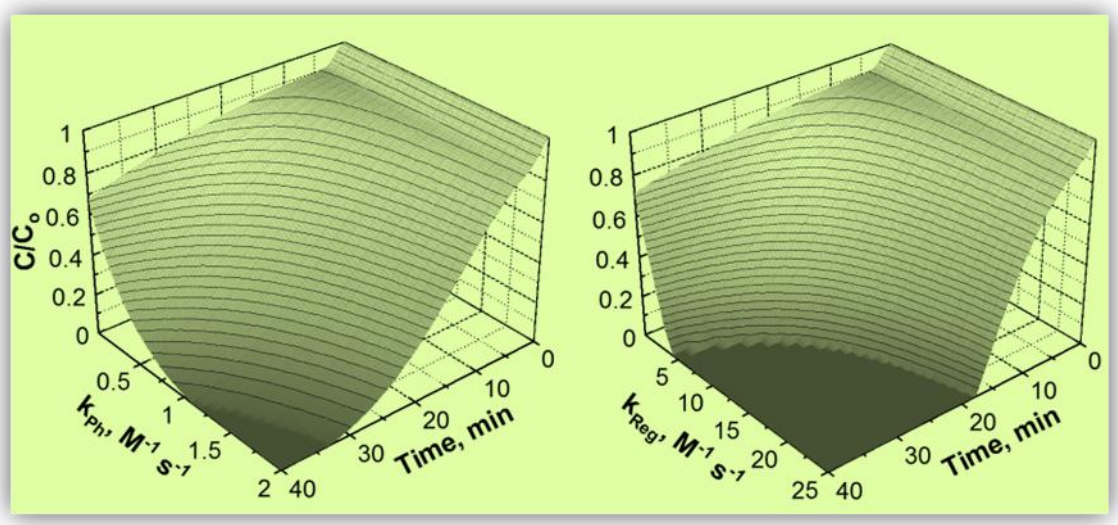


Figura 4.3. Remoción individual de farmacéuticos por monopersulfato potásico en la presencia de Co(II). Análisis de sensibilidad de la modelización. Condiciones experimentales: V_o = 1.0 L; T = 293 K; caudal Oxone® = 1.0 mL min^{-1}; concentración farmacéuticos = 5.0x10^{-5} M; pH 2,1; concentración Co(II) = 1,0x10^{-5} M; concentración Oxone® inicial = 0,012 M.

Chemical Engineering Journal 192 (2012) 326–333

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Aqueous pharmaceutical compounds removal by potassium monopersulfate. Uncatalyzed and catalyzed semicontinuous experiments

F.J. Rivas *, O. Gimeno, T. Borallho

Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura, 06006 Badajoz, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 9 January 2012
Received in revised form 15 March 2012
Accepted 20 March 2012
Available online 30 March 2012

Keywords:
Pharmaceuticals
Oxone
Monopersulfate
Water treatment
Cobalt catalysis

ABSTRACT

Potassium monopersulfate has been applied to oxidize some pharmaceutical model compounds (antipyrine, acetaminophen, doxycycline, ketorolac and caffeine) in aqueous solution. In the absence of Co(II) and pH 2.1, monopersulfate is capable of removing antipyrine, doxycycline and ketorolac with half-lives below 35, 15, and 110 min, respectively, after injecting 1.0 mL min^{-1} for 90 min of a 0.12 M Oxone solution. Increasing pH exerted a positive influence, with the exception of antipyrine (no effect) and caffeine (negative effect). A simple second order kinetic expression is capable of modeling the uncatalyzed oxidation. Second order rate constants calculated at pH 2.1 were 8.3×10^{-4}, 1.25×10^{-3}, 0.23, 1.05 and 4.3×10^{-3} M^{-1} s^{-1} for acetaminophen, caffeine, antipyrine, doxycycline and ketorolac, respectively. Rate constants have also been calculated at different pH. Addition of Co(II) significantly enhances the oxidation process. Again pH exerts a notorious positive influence in Co(II) catalyzed reactions. A detailed reaction mechanism has been used to model the system Oxone/Co(II)/Pharmaceuticals. The Co(II) regeneration stage seems to be the crucial stage in the mechanism showing values in the range 0.35–25 M^{-1} s^{-1}, depending on the capacity of Co(III) complexes to be reduced to Co(II).

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The lack of clean water has always been an issue of major environmental concern all over the world. The main sources of water pollution are: industrial (chemical, organic, and thermal wastes), municipal (largely sewage consisting of human wastes, other organic wastes, and detergents), and agricultural (herbicides, pesticides, and fertilizers). Amongst the wide range of water contaminants, a special interest has been raised concerning the increasing presence and accumulation of pharmaceuticals and personal care products in municipal wastewaters. Hence, several reviews have dealt with the presence and potential risks of pharmaceuticals compounds in different water matrixes such as rivers, lakes, municipal wastewaters, etc. [1–4].

Several treatment processes are available for the removal of such compounds from waters and wastewaters. Chemical oxidation with ozone [5,6], photodegradation [7,8], combined ozone and UV radiation [9], Fenton degradation [10], etc., has been investigated with varying success.

Amongst the emerging technologies aimed at removing aqueous contaminants, the application of monopersulfate (Oxone) as oxidizing agent presents several advantages. For instance, sodium monopersulfate is used as an aqueous solution avoiding the problems associated to mass transfer limitations when using gas oxidants, it might oxidize a number of chemicals without catalyst addition. Also, Oxone decomposition can be conducted in the presence of homogeneous catalysts [11], heterogeneous catalysts [12], UV radiation [13] or heat [14] leading to the formation of powerful sulfate and hydroxyl radicals, moreover, pH application conditions are not restricted to a narrow interval as it is the case of Fenton's chemistry. The system Oxone/Co(II) in the presence or absence of UV radiation has been extensively used in the degradation of model compounds like phenols [15], surfactants [16], dyes [17], microcystin-LR [18], etc., however, the number of studies based on the application of monopersulfate or monopersulfate/Co(II) to pharmaceuticals elimination is rather scarce [19,20]. Accordingly, this work was intended to initiate this type of studies by considering the response of five different pharmaceutical compounds to the addition of Oxone. The five pharmaceuticals studied have been selected based on their common usage and wide presence in the environment, or, alternatively, by their high impact on aquatic ecosystems, as it is the case of antibiotics [7]. This research was carried out both in the presence and absence of Co(II) under different operating conditions. Some kinetic approaches were also applied.

2. Experimental section

2.1. Materials

Acetaminophen (N-(4-hydroxyphenyl)acetamide), caffeine (1,3,7-trimethylpurine-2,6-dione), antipyrine (1,5-dimethyl-2-

* Corresponding author. Tel.: +34 924 289300; fax: +34 924 289385.
E-mail address: fjrivas@unex.es (F.J. Rivas).

1385-8947/$ - see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.055

phenylpyrazol-3-one), doxycycline ((2Z,4S,4aR,5S,5aR,6R,12aS)-2-(amino-hydroxymethylidene)-4-dimethylamino-5,10,11,12a-tetrahydroxy-6-methyl-4a,5,5a,6-tetrahydro-4H-tetracene-1,3,12-trione) and ketorolac (5-benzoyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolizine-1-carboxylic acid), cobalt (II) sulfate and Oxone® were purchased from Aldrich and used as received.

2.2. Analysis

Concentration of pharmaceuticals was quantified by UV absorption at 254 nm. A high-performance liquid chromatograph (Agilent Technologies, series 1100) equipped with a 25-cm × 4.6-mm i.d. Chromasil C18 (5 micron) column was used. The analysis was performed in isocratic mode. The mobile phase used was the mixture of acetonitrile/water (70/30 v/v).

Potassium monopersulfate (Oxone, the commercialized form of potassium monopersulfate, is a triple potassium salt whose active ingredient is the peroxymonosulfate, commonly known as monopersulfate) was quantified by iodometric titration. The total organic carbon content (TOC) of the samples was measured using a Shimadzu TOC-V_{CSH} analyzer. The pH of the solution was measured with a Crison 507 pH-meter. Absorbance of samples at 254 nm was monitored by a Thermo Spectronic Helios α spectrophotometer.

2.3. Method

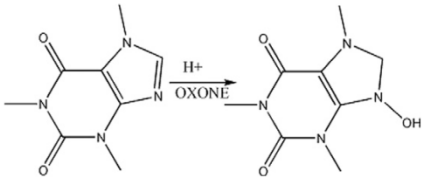
Under the operating conditions used, some pharmaceuticals disappeared in seconds after Oxone total addition at time zero. Accordingly, experimental errors associated to sampling, quenching and analysis did not allow performing reliable kinetic studies. As a consequence it was decided to complete the experiments in semicontinuous mode slowing down the process and minimizing the aforementioned experimental errors. The procedure was as follows, an aqueous solution of the pharmaceuticals was introduced into the reactor and the pH adjusted to the predetermined value, at time zero, a peristaltic pump was turned on to introduce the Oxone dissolution into the reaction media. When required, Co(II) was initially added to the aqueous solution of pharmaceuticals. The jacketed reactor used was thermostatized at 20 °C by circulating water from a thermostatic batch. Two types of experiments were conducted: runs with no pH control, this parameter governed by Oxone acidic character and pH controlled runs where pH was manually controlled along the experiment by NaOH (2 N) addition by means of a second peristaltic pump. Samples were quenched with sodium thiosulfate. Use of iodide as a quencher is not recommended due to the evolution of iodide addition reactions [21]. A drawing of the experimental setup is presented in Fig. 1.

3. Results and discussion

3.1. Oxidation of pharmaceuticals with monopersulfate in the absence of Co(II)

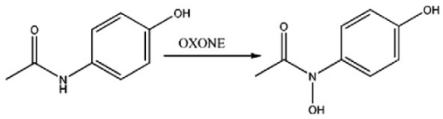
3.1.1. Preliminary experiments at different pH

Monopersulfate is capable of oxidizing organic molecules in the absence of activators. Thus, Yu and co-workers [22] report the easy hydroxylation of dicarbonyl groups. Other authors also state the potential of using Oxone to oxidize nitrogen containing compounds [23], the oxygenation of the C–H bond [24], the cleavage of olefins, ketones [25], etc. in this work a mixture of 5 pharmaceuticals belonging to different families has been oxidized by continuous feeding of Oxone at different pH. Fig. 2 shows the results obtained. As observed, the behavior is different depending on the compound investigated. Antipyrine is acceptably eliminated from the reaction media with no apparent influence of the pH media. The pK_a value of antypirine is quite low (pKa = 1.4) so this compound is completely deprotonated at the three pH tested in this study. Caffeine is hardly degraded by Oxone, moreover, caffeine elimination is almost completely inhibited at pH 7 and pH 9. When pH was not controlled (pH 2), 70% conversion was achieved in 24 h. Given the structure of the molecule, it is probable that the tertiary amine located at the 5-member ring is the location for Oxone attack leading to hydroxylamine or oxide [26].

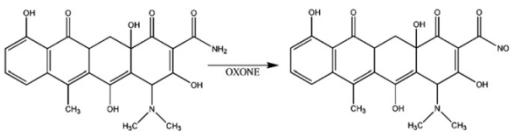


(1)

Reaction 1 could partially explain the beneficial effect of using low pH values. Acetaminophen, doxycycline and ketorolac are rapidly oxidized at basic pH. The first two compounds present a pK_a value close to the basic pH used in this study (9.3 for doxycycline and 9.5 for acetaminophen), while ketorolac has a pKa value of 3.5. Again, the oxidation of the amines seems to proceed in a first stage [23]:



(2)



(3)

In any case, the oxidation mechanisms occurring in the system are out of the scope of this work. From an environmental point of view, the biological characteristics of the final effluent and the abatement kinetics associated to the removal of each compound are of higher interest. Accordingly, a series of experiments were conducted by oxidizing each pharmaceutical individually. Additionally, BOD_5 and TOC conversion of selected experiments was also monitored.

3.1.2. Kinetic experiments

A rough approach to the kinetics of the process was conducted by assuming second order reactions between parent compounds and monopersulfate. Reaction of intermediates with Oxone has not been considered. Therefore, the rate constants obtained in this section should be taken just as an approximation to the actual reactivity. From the experimental setup and methodology used, the following set of first order differential equations can be proposed:

$$\frac{dC_{ph} \times V}{dt} = -V \times k_{ph} C_{ph} C_{so_5^=} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{so_5^=} \times V}{dt} = Q \times C^*_{so_5^=} - V \times k_{ph} C_{ph} C_{so_5^=} \quad (5)$$

$$\frac{dV}{dt} = Q \quad (6)$$

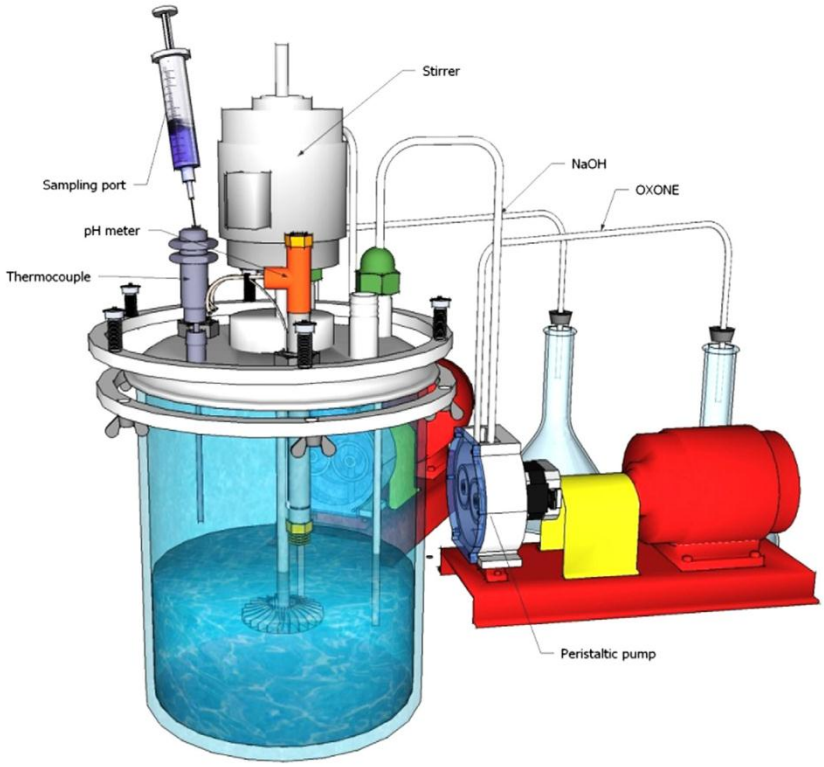


Fig. 1. Experimental setup.

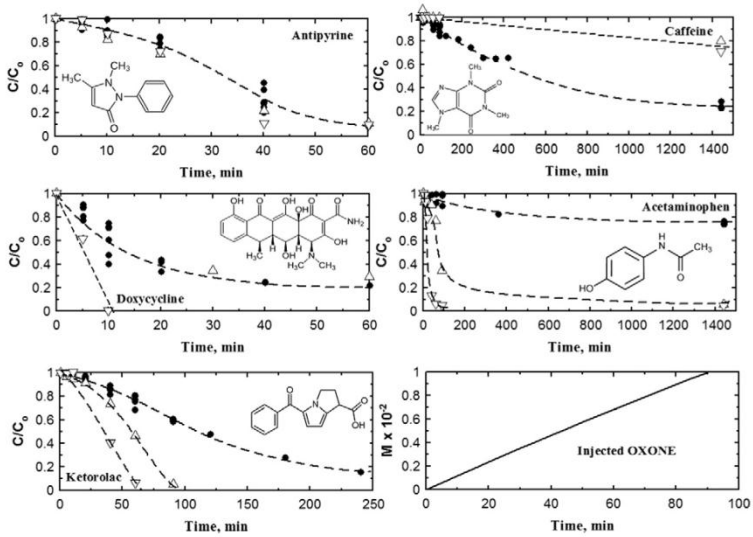


Fig. 2. Simultaneous removal of pharmaceuticals by monopersulfate. Experimental conditions: V_o = 1.0 L; T = 293 K; Oxone flowrate = 1.0 mL min^{-1} for 90 min; Oxone inlet concentration = 0.121 M; individual pharmaceutical concentration = 5×10^{-5} M. Symbols: ●, pH 2.1; Δ, pH 7.0; ▽,pH 9.0.

In Eqs. (4)–(6), C_{Ph} is the concentration of the target pharmaceutical, V is the reaction volume, k_{Ph} the second order kinetic constant, Q is the monopersulfate solution inlet flow rate with concentration C_{SO5}=* and C_{SO5}* is the concentration of monopersulfate in the reactor.

Eqs. (4)–(6) were numerically solved by applying the 4th order Runge Kutta algorithm. The unknown rate constants were optimized to minimize the differences between experimental and calculated evolution profiles of the main species present in solution. The optimization procedure was carried out by using the Excel add-in SOLVER. Fig. 3 shows the experimental results obtained and the corresponding model curves. As observed from this figure, the simplistic reaction mechanism (4–6) acceptably simulated the concentration trends for both the target compound and the oxidant. Table 1 depicts the second order rate constants calculated. At this point it should be mentioned that second order rate constants were successfully used to simulate experiments carried out at different operating conditions than those presented in Fig. 3 (results not shown).

Fig. 3 shows similar trends when results are compared to profiles depicted in Fig. 2. Hence, antipyrine is degraded to a high extent at comparable rates regardless of the pH used in the process. The significant enhancement of acetaminophen abatement at increasing pH should be highlighted. Thus this compound is hardly degraded at acidic pH after 1400 min (20% conversion) while only 100 min are needed to achieve 65% conversion at pH 7 and almost complete depletion at pH 9. Caffeine presents recalcitrant properties toward oxidation. This recalcitrant nature is more noticeable at high pH in the presence of other pharmaceuticals reacting faster at neutral–alkaline conditions. Doxycycline is the most reactive pharmaceutical tested, moreover a slight positive effect was experienced at increasing pH values.

Kinetic parameters calculated in this work can be used to simulate more realistic conditions by considering the concentration of pharmaceuticals of several orders of magnitude lower than that used in this work. In fact, given the conditions used in this study (excess of oxidant), normalized pharmaceutical concentration profiles shown in figures should be similar regardless of the initial concentration of the target compounds (pseudofirst order). This behavior was confirmed by the model used.

3.2. Oxidation of pharmaceuticals with monopersulfate in the presence of Co(II)

3.2.1. Preliminary experiments

Use of cobalt in monopersulfate activation has been previously reported [27–29]. Accordingly, in an attempt to improve the kinetics of the oxidation, a series of experiments were carried out in the presence of homogeneous Co(II). Fig. 4 shows the results obtained in experiments completed with different initial concentrations of the catalyst. As observed, the process is significantly enhanced if compared to non catalytic runs. Thus, the concentration of Oxone used in these experiments was 5 times lower than that used in non catalytic experiments. As a rule of thumb, increasing Co(II) concentrations lead to faster removal rates, although differences are less significant when working with the highest cobalt concentrations. From the results obtained, caffeine and acetaminophen elimination rates should be highlighted due to the refractory nature that these compounds presented when no cobalt was added to the reaction media. The beneficial effect of Co(II) is attributed to the formation of radical species according to:

$$HOOSO_3^- + M^{n+} \rightarrow \begin{cases} M^{n+1} + OH^- + SO_4^{-o} \\ M^{n+1} + OH^o + SO_4^{=} \\ M^{n-1} + H^+ + SO_5^{-o} \end{cases} \quad (7)$$

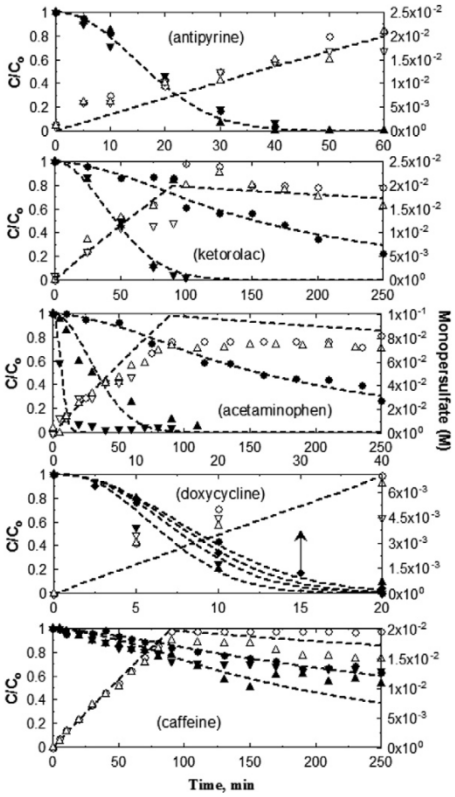


Fig. 3. Individual abatement of pharmaceuticals by monopersulfate. Experimental conditions: V_o = 1.0 L; T = 293 K; Oxone flowrate = 1.0 mL min^{-1} for 90 min; Oxone inlet concentration = 0.177 M (antipyrine, doxycicline), 0.121 M (ketorolac, caffeine), 0.605 M (acetaminophen); individual pharmaceutical concentration = 5 × 10^{-5} M. Symbols: ●, pH 2.1; ▲, pH 7.0; ▼, pH 9.0. (open symbols = experimental monopersulfate concentration, dashed lines = model calculations).

Table 1
Second order rate constants (M^{-1} s^{-1}) between monopersulfate and different pharmaceuticals. (Errors calculated from deviations of experimental and calculated target compound concentration).

	pH 2	pH 7	pH 9
Antipyrine	0.23 ± 0.03	0.23 ± 0.01	0.23 ± 0.01
Ketorolac	4.3 ± 0.6 × 10^{-3}	4.3 ± 0.2 × 10^{-2}	4.3 ± 0.3 × 10^{-2}
Acetaminophen	8.3 ± 0. 2 × 10^{-4}	0.17 ± 0.03	0.42 ± 0.04
Doxycycline	1.05 ± 0.03	1.17 ± 0.05	1.58 ± 0.07
Caffeine	1.25 ± 0.05 × 10^{-3}	3.33 ± 0.04 × 10^{-3}	3.33 ± 0.04 × 10^{-3}

where M stands for a metallic species. The initiation reaction (7) is favored at increasing pH values [30]. This was confirmed in experiments under controlled pH of 5.0. Similar to non catalytic experiments, acetaminophen evolution profile was significantly influenced by the pH used in its oxidation.

The effect of Oxone concentration was assessed in a second experimental series. Fig. 5 depicts the results obtained. With the exception of ketorolac, inlet Oxone concentration exerted a positive effect. Nevertheless, by comparing Figs. 4 and 5, under the operating conditions used, cobalt concentration seems to be a

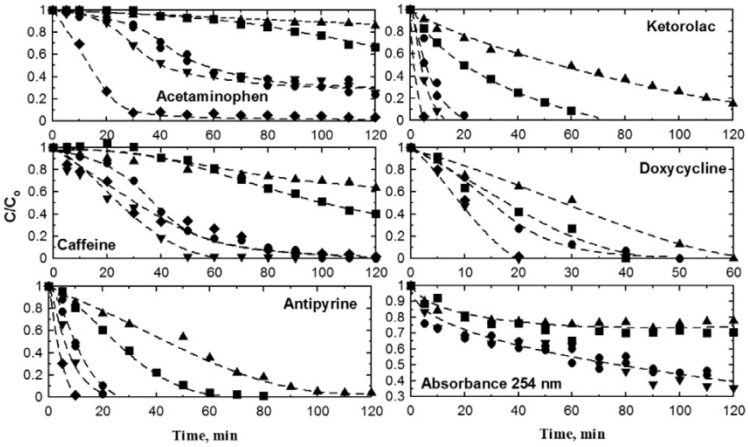


Fig. 4. Simultaneous removal of pharmaceuticals by monopersulfate in the presence of Co(II). Experimental conditions: V_o = 1.0 L; T = 293 K; Oxone flowrate = 1.0 mL min^{-1} for 90 min; Oxone inlet concentration = 0.024 M; individual pharmaceutical concentration = 5×10^{-5} M, pH 2.1. Co(II) concentration (M): ●, 5.0×10^{-5}; ■, 1.0×10^{-5}; ▲, 5.0×10^{-6}; ▼, 1.0×10^{-4}; ♦, 5.0×10^{-5} (pH 5.0).

more crucial parameter than monopersulfate concentration. Another parameter diminishing during the process is the absorbance at 254 nm, this parameter is an indicative tool of the aromaticity degree, suggesting the breakdown of aromatic rings throughout the process.

Both the uncatalyzed and Co(II) catalyzed processes could reduce the TOC content to different extents. Thus, when no Co(II) was added to the medium, TOC conversion after 2 h (Oxone concentration 0.01 M in discontinuous runs) ranged from 15 to 40% depending on pH conditions. The biodegradability of the final effluent was negatively affected by the remaining Oxone concentration in the solution. When discontinuous catalyzed experiments were conducted (Oxone concentration 0.002 M, Co(II) = 5×10^{-5} M) TOC reductions raised to values in the proximity of 55%. In the later case, increasing pH's used in the experiments led to a lower amount of Oxone remaining in the solution. Hence, the catalyzed experiment conducted at pH 5 showed a final Oxone concentration after two hours of just 20% of the initial load. Under these circumstances, the biodegradability of the final effluent was similar to the value measured before the treatment, suggesting that final products accumulated were not more toxic than the original parent compounds.

3.2.2. Kinetic experiments

The kinetics of the cobalt catalyzed decomposition of monopersulfate contemplates a complex reaction mechanism involving several radical species, activation reactions, propagation stages, etc. From the related literature [7,31–35] the following reaction mechanism can be proposed:

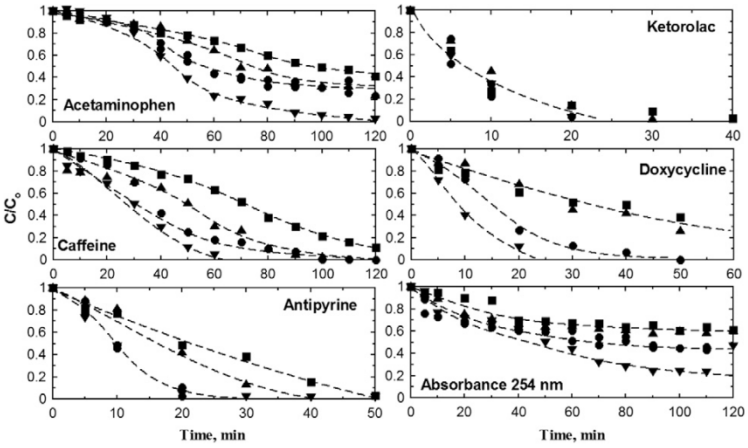


Fig. 5. Simultaneous removal of pharmaceuticals by monopersulfate in the presence of Co(II). Experimental conditions: V_o = 1.0 L; T = 293 K; Oxone flowrate = 1.0 mL min^{-1} for 90 min; individual pharmaceutical concentration = 5×10^{-5} M, pH 2.1. Co(II) concentration 5.0×10^{-5} M. Oxone inlet concentration: ●, 0.024 M; ■, 6.0×10^{-3} M; ▲, 0.012 M; ▼, 0.048 M.

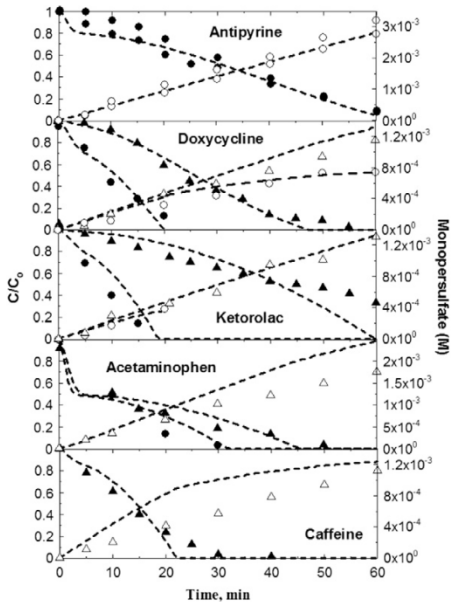


Fig. 6. Individual removal of pharmaceuticals by monopersulfate in the presence of Co(II). Experimental conditions: V_o = 1.0 L; T = 293 K; Oxone flowrate = 1.0 mL min^{-1} for 90 min; individual pharmaceutical concentration = 5×10^{-5} M, pH 2.1. Co(II) concentration (M) and Oxone inlet concentration (M): Antipyrine: ●, 1.0×10^{-5} M, 0.024 M; Doxycycline: ●, 1.0×10^{-5} M, 0.012 M, ▲, 1.0×10^{-6} M, 0.024 M; Ketorolac: ●, 1.0×10^{-5} M, 0.012 M, ▲, 1.0×10^{-6} M, 0.024 M; Acetaminophen: ●, 5.0×10^{-5} M, 0.048 M, ▲, ●, 5.0×10^{-5} M, 0.024 M; Caffeine: ▲, 1.0×10^{-5} M, 0.012 M.Open symbols = experimental monopersulfate concentration, dashed lines = model calculations).

Initiation:

$$HSO_5^- + Co(II) \rightarrow OH^- + Co(III) + SO_4^{-o} \qquad k_{In-1} = ?M^{-1}s^{-1} \tag{8}$$

$$HSO_5^- + Co(II) \rightarrow Co(III) + HO^o + SO_4^= \qquad k_{In-2} = ?M^{-1}s^{-1} \tag{9}$$

$$H_2O_2 + Co(II) \rightarrow OH^- + Co(III) + HO^o \qquad k = 10\ M^{-1}s^{-1} \tag{10}$$

Propagation:

$$HSO_5^- + SO_4^{-o} \rightarrow HSO_4^- + SO_5^{-o} \qquad k < 1 \times 10^5 M^{-1}s^{-1} \tag{11}$$

$$SO_4^{-o} + H_2O \rightleftarrows OH^o + HSO_4^- \qquad k = 7.3s^{-1} \; -k = 3.5 \times 10^5 M^{-1}s^{-1} \tag{12}$$

$$2SO_5^{-o} \rightarrow 2SO_4^{-o} + O_2 \qquad k = 2.15 \times 10^9 M^{-1}s^{-1} \tag{13}$$

$$HO^o + HSO_5^- \rightarrow +SO_5^{-o} + H_2O \qquad k = 1.0 \times 10^7 M^{-1}s^{-1} \tag{14}$$

Termination:

$$2SO_4^{-o} \rightarrow S_2O_8^= \qquad k = 7.5 \times 10^8 - 3.6 \times 10^9 M^{-1}s^{-1} \tag{15}$$

$$2SO_5^{-o} \rightarrow S_2O_8^= + O_2 \qquad k = 3.5 \times 10^8 M^{-1}s^{-1} \tag{16}$$

$$2HO^o \rightarrow H_2O_2 \qquad k = 5.2 \times 10^9 M^{-1}s^{-1} \tag{17}$$

$$SO_4^{-o} + Co(II) \rightarrow SO_4^= + Co(III) \qquad k = 1.0 \times 10^8 M^{-1}s^{-1} \tag{18}$$

$$HO^o + Co(II) \rightarrow HO^- + Co(III) \qquad k = 1.0 \times 10^8 M^{-1}s^{-1} \tag{19}$$

Additional reactions:

$$S_2O_8^= + H_2O \rightarrow HSO_5^- + HSO_4^- \qquad k = 7.5 \times 10^{-5} M^{-1}s^{-1} \tag{20}$$

$$HSO_5^- + Co(III) \rightarrow Co(II) + H^+ + SO_5^o \qquad k_{Reg} = ?M^{-1}s^{-1} \tag{21}$$

$$HSO_5^- \rightarrow 1/2O_2 + HSO_4^- \qquad k_{innef} = ?s^{-1} \tag{22}$$

$$Cl^- + HO^o \rightleftarrows ClOH^{o-} \qquad k = 4.3 \times 10^9 M^{-1}s^{-1} \; -k = 6.1 \times 10^9 s^{-1} \tag{23}$$

$$ClOH^{o-} + H^+ \rightarrow Cl^o + H_2O \qquad k = 1.0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1} \tag{24}$$

$$Cl^o + SO_4^= \rightarrow Cl^- + SO_4^o \qquad k = 2.5 \times 10^8 M^{-1}s^{-1} \tag{25}$$

Oxidation reactions:

$$Ph + SO_4^{-o} \rightarrow Product + SO_4^= \qquad k = 10^9 - 10^{10} M^{-1}s^{-1} \tag{26}$$

$$Ph + HO^o \rightarrow Product + HO- \qquad k = 10^9 - 10^{10} M^{-1}s^{-1} \tag{27}$$

$$Ph + HSO_5^- \rightarrow Products \qquad k_{Ph} = (\text{this study}) M^{-1}s^{-1} \tag{28}$$

In the previous mechanism, key parameters are the initiation reactions k_{In-1} and k_{In-2}, the Co(II) regeneration k_{Reg} and the potential inefficient decomposition of monopersulfate k_{innef}. The inefficient decomposition stage is minimized due to the experimental procedure used. Thus, it is assumed that avoiding high concentrations of monopersulfate in the presence of Co(II) or high temperatures lead to a better use of the oxidant in terms of free radical

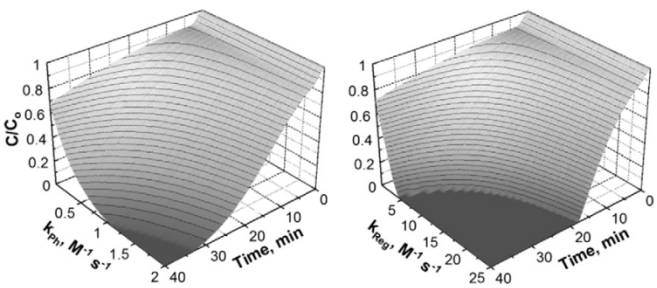


Fig. 7. Individual removal of pharmaceuticals by monopersulfate in the presence of Co(II). Modeling sensitivity analysis. Experimental conditions: V_o = 1.0 L; T = 293 K; Oxone flowrate = 1.0 mL min^{-1}, pharmaceutical concentration = 5.0×10^{-5} M, pH 2.1. Co(II) concentration 1.0×10^{-5} M, Oxone inlet concentration 0.012 M.

production. The initiation reactions have been considered to have a kinetic constant value similar to the one reported for the catalyzed decomposition of hydrogen peroxide by Fe(II) in pure water. The value of 100 M^{-1} L^{-1} was successfully applied to the decomposition modeling of monopersulfate in ultrapure water [36] in any case, it should be pointed out that complexation of Co(II) by different organic and inorganic species might significantly affect the value of k_{In-1} and k_{In-2} [37]. In a similar manner, the regeneration reaction is highly affected by the presence of Co(III) chelating agents [38], temperature and pH. When coordinated to Co(III), which has an octahedral geometry, six coordination sites are available. Usually ligands contain the elements nitrogen, oxygen, or sulfur, as it is the case of molecules studied in this work. Accordingly, this parameter was fitted when different compounds were considered. The value in ultrapure water under acidic conditions and room temperature was 0.35 M^{-1} s^{-1} [36].

The above set of reactions was applied to the semicontinuous reactor used in this study and the system of ordinary first order differential equations numerically solved. Unknown parameters were optimized to minimize the differences between experimental and calculated concentration profiles.

Fig. 6 shows the profiles obtained both experimentally and theoretically calculated. From this figure it is seen a good agreement between data points and calculated curves. Moreover, monopersulfate concentration is also quite well simulated under the experimental conditions investigated. The mechanism was tested under different operating conditions of catalyst and oxidant concentrations leading to acceptable results in all cases. Unknown k_{Reg} values used in the simulation were 0.35 ± 0.01 M^{-1} s^{-1} for antipyrine and acetaminophen, 12.0 ± 1.1 M^{-1} s^{-1} for doxycycline and caffeine and 25.1 ± 3.5 M^{-1} s^{-1} for ketorolac. These results suggest the formation of Co(III) complexes in the oxidation of doxycycline, caffeine and ketorolac capable of being reduced to Co(II) at a higher rate that that observed in ultrapure water.

As stated previously, in addition to the direct oxidation of pharmaceuticals by monopersulfate, the most influencing reactions are supposed to be the initiation and regeneration stages. An attempt to visualize this influence was conducted by completing a sensitivity analysis in the modeling process. This analysis revealed a negligible effect of the initiation stage rate constant values (results not shown). However, Co(III) regeneration and the direct oxidation of compounds by monopersulfate (k_{Ph}) played a notorious role. Fig. 7 shows the effect of varying values in k_{Reg} and the rate constant in Eq. (28). The influence of k_{Reg} is comparable to the effect of Fe(III) reducing agents in Fenton processes [39]. Assumed values in the scanning process were 0.1 and 1.0 M^{-1} s^{-1} for k_{Ph} and k_{Reg}, respectively.

4. Conclusions

Use of monopersulfate in the presence or absence of Co(II) seems to be a suitable alternative to conventional oxidation processes when dealing with aqueous contaminants. Monopersulfate is more active at neutral–basic conditions, avoiding the need of pH conditioning as it is the case of Fenton's reagent. The process is significantly improved when cobalt is added to the reaction media. Reduction of Co(III) to Co(II) is a crucial stage is the catalytic system. Cobalt recovery and sulfate presence in treated waters are the main disadvantages of the process. Although Co(II) is claimed not being a specially harmful chemical [40], the International Agency for Research on Cancer (IARC) indicates that cobalt and cobalt compounds are possibly carcinogenic to humans (Group 2B) [41]. Accordingly, post-treatment stages aimed at recovering the catalyst are recommended (adsorption, membrane filtration, precipitation, etc.). Sulfates can be eliminated by precipitation with lime.

Remaining Oxone at the end of the process must be removed when post biological treatments are to be applied.

Acknowledgements

The authors thank for the economic support received from the CICYT of Spain and European FEDER Funds through project CSD20060044.

References

[1] M.J.M. Wells, K.Y. Bell, K.A. Traexler, M.L. Pellegrin, A. Morse, Emerging pollutants, Water Environ. Res. 82 (2010) 2095–2170.
[2] A. Pal, K.Y.H. Gin, A.Y.C. Lin, M. Reinhard, Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects, Sci. Total. Environ. 408 (2010) 6062–6069.
[3] P. Burkhardt-Holm, Endocrine disruptors and water quality: a state-of-the-art review, Int. J. Wat. Res. Develop. 26 (2010) 477–493.
[4] S.A. Snyder, M.J. Benotti, Endocrine disruptors and pharmaceuticals: implications for water sustainability, Wat. Sci. Technol. 61 (2010) 145–154.
[5] D. Gerrity, S. Snyder, Review of ozone for water reuse applications: toxicity, regulations, and trace organic contaminant oxidation, Ozone Sci. Eng. 33 (2011) 253–266.
[6] A. Rodríguez, R. Rosal, M.J. Gomez, E. García-Calvo, A.R. Fernandez-Alba, Ozone-based reclamation of an STP effluent, Wat. Sci. Technol. 63 (2011) 2123–2130.
[7] F.J. Rivas, O. Gimeno, T. Borralho, J. Sagasti, UV-C and UV-C/peroxide elimination of selected pharmaceuticals in secondary effluents, Desalination 279 (2011) 115–120.
[8] A.Y.C. Tong, R. Braund, E.W. Tan, L.A. Tremblay, T. Stringer, K. Trought, B.M. Peake, UV-induced photodegradation of oseltamivir (Tamiflu) in water, Environ. Chem. 8 (2011) 182–189.
[9] F.J. Beltrán, A. Aguinaco, J.F. García-Araya, A. Oropesa, Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water, Wat. Res. 42 (2008) 3799–3808.
[10] L.A. Pérez-Estrada, S. Malato, W. Gernjak, A. Agüera, E.M. Thurman, I. Ferrer, A.R. Fernández-Alba, Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 8300–8306.
[11] Z. Wang, R. Yuan, Y. Guo, L. Xu, J. Liu, Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by Co^{2+}/Oxone regent: kinetic analysis, J. Hazard. Mat. 190 (2011) 1083–1087.
[12] W. Zhang, H.L. Tay, S.S. Lim, Y. Wang, Z. Zhong, R. Xu, Supported cobalt oxide on MgO: highly efficient catalysts for degradation of organic dyes in dilute solutions, App. Catal. B: Environ. 95 (2010) 93–99.
[13] F.J. Rivas, O. Gimeno, T. Borralho, M. Carbajo, UV-C photolysis of endocrine disruptors. the influence of inorganic peroxides, J. Hazard. Mat. 174 (2010) 393–397.
[14] F.J. Rivas, R. García de la Calle, J.F. García-Araya, O. Gimeno, Promoted wet air oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons, J. Hazard. Mat. 153 (2008) 792–798.
[15] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination, App. Catal. B: Environ. 54 (2004) 155–163.
[16] M. Pagano, A. Volpe, G. Mascolo, A. Lopez, V. Locaputo, R. Ciannarella, Peroxymonosulfate-Co(II) oxidation system for the removal of the non-ionic surfactant Brij 35 from aqueous solution, Chemosphere 86 (2012) 329–334.
[17] R. Yuan, S.N. Ramjaun, Z. Wang, J. Liu, Effects of chloride ion on degradation of acid orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: implications for formation of chlorinated aromatic compounds, J. Hazard. Mat. 196 (2011) 173–179.
[18] M.G. Antoniou, A.A. de la Cruz, D.D. Dionysiou, Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e-transfer mechanisms, App. Catal. B: Environ. 96 (2010) 290–298.
[19] J. Sun, M. Song, J. Feng, Y. Pi, Highly efficient degradation of ofloxacin by UV/Oxone/Co^{2+} oxidation process, Environ. Sci. Pollut. Res, http://dx.doi.org/10.1007/s11356011.0654.6.
[20] P. Nfodzo, H. Choi, Sulfate radicals destroy pharmaceuticals and personal care products, Environ. Eng. Sci. 28 (2011) 605–609.
[21] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, S. Kazemi, Direct halogenation of organic compounds with halides using Oxone in water - a green protocol, Canadian J. Chem. 87 (2009) 1675–1681.
[22] J. Yu, J. Cui, C. Zhang, A simple and effective method for α-hydroxylation of β-dicarbonyl compounds using Oxone as an oxidant without a catalyst, Eur. J. Org. Chem. 36 (2010) 7020–7026.
[23] B. Priewisch, K. Rück-Braun, Efficient preparation of nitrosoarenes for the synthesis of azobenzenes, J. Org. Chem. 70 (2005) 2350–2352.

[24] L.V. Desai, H.A. Malik, M.S. Sanford, Oxone as an inexpensive, safe, and environmentally benign oxidant for C–H bond oxygenation, Org. Lett. 8 (2006) 1141–1144.
[25] J. Yan, B.R. Travis, B. Borhan, Direct oxidative cleavage of alpha- and beta-dicarbonyls and alpha-hydroxyketones to diesters with KHSO5, J. Org. Chem. 69 (2004) 9299–9302.
[26] J.D. Fields, P.J. Kropp, Surface-mediated reactions. 9. Selective oxidation of primary and secondary amines to hydroxylamines, J. Org. Chem. 65 (2000) 5937–5941.
[27] D.L. Ball, J.O. Edwards, The kinetics and mechanism of the decomposition of Caro's acid I, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 1125–1129.
[28] D.L. Ball, J.O. Edwards, The catalysis of the decomposition of Caro's acid, J. Phys. Chem. 62 (1958) 343–345.
[29] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Degradation of organic contaminants in water with sulphate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 4790–4797.
[30] F.J. Rivas, O. Gimeno, M. Carbajo, T. Borralho, Catalytic decomposition of potassium monopersulfate influence of variables, Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology 57 (2009) 218–222.
[31] F.J. Rivas, F.J. Beltrán, F. Carvalho, P.M. Alvarez, Oxone-promoted wet air oxidation of landfill leachates, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 749–758.
[32] Y. Tang, R.P. Thorn, R.L. Mauldin, P.H. Wine, Kinetics and spectroscopy of the SO_4- radical in aqueous solution, J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry 44 (1988) 243–258.
[33] A.N. Yermakov, B.M. Zhitomirski, G.A. Poskrebyshev, D.M. Sozurakov, The branching ratio of SO_5- radicals self reaction in aqueous solution, J. Phys. Chem. 1993 (97) (1993) 10712–10714.
[34] A.N. Yermakov, G.A. Poskrebyshev, S.I. Stoliarov, Temperature dependence of the branching ratio of SO_5- radicals self reaction in aqueous solution, J. Phys. Chem. 100 (1996) 3557–3560.
[35] Z. Zhang, J.O. Edwards, P.H. Rieger, The decomposition of peroxomonosulfate induced by manganese (II) in acid solution, Inorg. Chim. Acta. 221 (1994) 25–30.
[36] F.J. Rivas, O. Gimeno, M. Carbajo, T. Borralho, Catalytic decomposition of potassium monopersulfate, The kinetics, Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology 57 (2009) 223–227.
[37] X. Li, Z. Xiong, X. Ruan, D. Xia, Q. Zeng, A. Xu, Kinetics and mechanism of organic pollutants degradation with cobalt-bicarbonate-hydrogen peroxide system: Investigation of the role of substrates, Appl. Catal. A: General 411–412 (2012) 24–30.
[38] P. Hendry, A. Ludi, Advances in Inorganic Chemistry, Vol. 35. A.G. Sykes (Ed.). Academic Press, London, (1990) 117–192.
[39] F.J. Rivas, F.J. Beltran, J. Frades, P. Buxeda, Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent, Wat. Res. 35 (2001) 387–396.
[40] http://www.inchem.org/documents/ukpids/ukpids/ukpid51.htm.
[41] http://www.inchem.org/documents/iarc/vol52/11-cobaltandcobaltcomp. html.

4.8. BIBLIOGRAFIA

Addamo, M., Augugliaro, V., Di Paola, A., García-López, E., Loddo, V., Marcì, G., Palmisano, L. "Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation". *Journal of Applied Electrochemistry* **35:** 765-774 (2005).

Andreozzi, R., Campanella, L., Fraysse, B., Garric; J., Gonella; A., Lo Giudice, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A. "Effects of advanced oxidation processes (AOP's) on toxicity of a mixture of pharmaceuticals". *Water Science and Technology* **50:** 23-28 (2003).

Basile, T., Petrella, A., Petrella, M., Boghetich, G., Petruzzelli, V., Colasuonno, S., Petruzzelli, D. "Review of endocrine-disrupting-compound removal technologies in water and wastewater treatment plants: An EU perspective". *Industrial and Engineering Chemistry Research* **50:** 8389-8401 (2011).

Bell, K.Y., Wells, M.J.M., Traexler, K.A., Pellegrin, M.-L., Morse, A., Bandy, J. "Emerging pollutants". *Water Environment Research* **83:** 1906-1984 (2011).

Beltrán, F.J., Ovejero, G., García-Araya, J.F., Rivas, F.J. "Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water with UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation". *Industrial and Engineering Chemistry Research* **34:** 1607–1615 (1995-a).

Beltrán, F.J., González, M., F.J., Rivas, Jaramillo, J. "Application of photochemical reactor models to UV irradiation of trichloroethylene in water". *Chemosphere* **31:** 2873-2885 (1995-b).

Canonica, S., Meunier, L., von Gunten, U. "Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water". *Water Research* **42:** 121–128. (2008).

Carlsson, C., Johansson, A.K., Alvan, G., Bergman, K., Kühler, T., "Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?: Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients". *Science of the Total Environment*" **364:** 67-87 (2006).

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemanna, P. "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature". *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **21**4: 442–448 (2011).

Desai, L.V., Malik, H.A., Sanford, M.S. "Oxone as an inexpensive, safe, and environmentally benign oxidant for C−H bond oxygenation". *Organic Letters* **8:** 1141–1144 (2006).

Fasnacht, M.P., Blough, N.V. "Mechanism of the aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons". *Environmental Science & Technology* **37:** 5767-5772 (2003).

Fent, K., Weston, A.A. Caminada, D. "Ecotoxicology of human pharmaceuticals Review". *Aquatic Toxicology* **76:** 122–159 (2006).

Gebhardt, W., Schröder, H. Fr." Liquid Chromatography-(Tandem) Mass Spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation". *Journal of Chromatography A* **1160:** 34-43 (2007).

Hernando, M.D., Mezcua, M., Fernandez-Alba, A.R., Barceló, D. "Environmental risk assessment of pharmaceutical residues inwastewater effluents, surface waters and sediments". *Talanta* **69:** 334–342 (2006).

Hillebrand, O., Nödler, K., Licha, T., Sauter, M., Geyer, T. "Caffeine as an indicator for the quantification of untreated wastewater in karst systems". *Water Research* **46:** 395-402 (2012).

http://e360.yale.edu/content/feature.msp?id=2263. Acedido a 24/06/2012.

http://www.cranfield.ac.uk/ecochemistry/eravmis. Acedido a 24/06/2012.

http://www.eu-poseidon.com/. Acedido a 25/06/2012.

http://www.fao.org/docrep/007/y5468s/y5468s02.htm. Acedido a 25/06/2012.

http://www.unina.it/~rmarotta. Acedido a 25/06/2012.

Jones, O.A., Lester, J.N., Voulvoulis, N. "Pharmaceuticals: a threat to drinking water?". *Trends in Biotechnology* **23:** 163-67 (2005).

Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A. "Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters". *Water Research* **41:** 1013-1021 (2007).

Kosjek, T., Heath, E., Krbavcic, A. "Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples". *Environment International* **31:** 679-685 (2005).

LaPara, T.M., Burch, T.R., McNamara, P.J., Tan, D.T., Yan, M., Eichmiller, J.J. "Tertiary-treated municipal wastewater is a significant point source of antibiotic resistance genes into Duluth-Superior Harbor". *Environmental Science & Technology* **45:** 9543-9549 (2011).

Latch, D.E., Stender, B.L., Packer, J.L., Arnold, W.A., Mcneill, K. "Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Cimetidine and ranitidine". *Environmental Science & Technology* **37:** 3342-3350 (2003).

Lee, C., Choi, W., Yoon, J. "UV photolytic mechanism of N-nitrosodimethylamine in water Roles of dissolved oxygen and solution pH". *Environmental Science & Technology* **39:** 9702–9709 (2005).

Leroy, G., Castillo, L., Manciot, F., Meinhold, J. Study of emerging pollutants in the environment. Endocrine disrupters: "Analytical aspects and behaviour in waste water treatment plants". *Journal Europeen d'Hydrologie* **39:** 157-170 (2008).

Liu, Z.-H., Kanjo, Y., Mizutani, S. "Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment - physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review". *Science of the Total Environment* **407:** 731-748 (2009).

Malato, S. "Removal of emerging contaminants in waste- water treatment: removal by photo-catalytic processes". *The Handbook of Environmental Chemistry,* **Vol 5, part S/2:** 177-197. Springer – Verlag Berlin Heidelberg (2008).

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A. "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review". *Science of the Total Environment* **409:** 4141-4166 (2011).

Pal, A., Gin, K.Y., Lin, A.,Y., Reinhard, M. "Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects". *Science of the Total Environment* **408:** 6062-6069 (2010).

Priewisch, B., Rück-Braun, K. "Efficient preparation of nitrosoarenes for the synthesis of azobenzenes". *Journal of Organic Chemistry* **70:** 2350–2352 (2005).

Radjenovic, J., Sirtori, C., Petrovic, M., Barceló, D., Malato, S. "Characterization of intermediate products of solar photocatalytic degradation of ranitidine at pilot-scale". *Chemosphere* **79:** 368-376 (2010).

Rivas, J., Gimeno, O., Encinas, A., Beltrán, F. "Ozonation of the pharmaceutical compound ranitidine: Reactivity and kinetic aspects". *Chemosphere* **76:** 651-656 (2009).

Santos, L.H., Araújo, A.N., Fachini, A., Pena, A. "Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment". *Journal of Hazardous. Materials.* **175:** 45-95 (2010).

Ternes, T.A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., Andersen, H.R. #Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances". *Chemosphere* **66:** 894-904 (2007).

Ternes, T.A., Stüber, J., Hermann, N., Mcdowell, D., Ried, A., Ampmann, M., Teiser, B. "Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?". *Water Research* **37:** 1976-1982 (2003).

Vulliet, E., Cren-Olivé, C. "Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption". *Environmental Pollution* **159:** 2929-2934 (2011).

Yan, J., Travis, B.R., Borhan, B. "Direct oxidative cleavage of alpha- and beta-dicarbonyls and alpha-hydroxyketones to diesters with $KHSO_5$". *Journal of Organic Chemistry* **69:** 9299–9302 (2004).

Yu, J., Cui, J., Zhang, C.C. "A Simple and Effective Method for α-Hydroxylation of β-Dicarbonyl Compounds Using Oxone as an Oxidant without a Catalyst". *European Journal of Organic Chemistry* **36:** 7020–7026 (2010).

Zhang, Y., Geiβen, S., Gal, C. "Carmazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies". *Chemosphere* **73**: 1151-1161 (2008).

5. CONCLUSÕES

Listam-se de seguida as principais conclusões deste trabalho de investigação, de acordo com os objectivos propostos. Assim, pode dizer-se que:

– O recurso a processos fotolíticos, radiação UV-C, na depuração de águas contaminadas com produtos farmacêuticos e com teores baixos de matéria orgânica mostrou ser, globalmente eficaz, se bem que os níveis de mineralização alcançados sejam baixos.

– A determinação do parâmetro fundamental em ensaios fotolíticos, o rendimento quântico, necessita de estudos cuidados. A abordagem para o seu cálculo tem de ter em conta o comportamento cinético do processo reaccional, visto que metodologias aparentemente equivalentes podem originar valores diversos.

– O coeficiente de extinção molar (absortividade) depende das características do meio, nomeadamente do pH. Esta variação tem a ver com a forma em que os compostos se encontram (protonados, dissociados ou não dissociados).

– De uma maneira geral, a presença de oxigénio influencia de forma positiva o processo de fotodegradação dos compostos analisados, sendo, interessante estudar, no futuro, o efeito da sua concentração.

– Para compostos fotoreactivos (rendimentos quânticos elevados), o recurso a promotores de radicais e processos catalíticos heterogéneos não aumenta a eficácia do processo, podendo mesmo prejudicá-la. Deste modo, a decomposição do diclofenac e da ranitidina não foram beneficiados pela sua adição/actuação, respectivamente.

– Inversamente, para compostos refractários à decomposição fotolítica (por exemplo, o metoprolol, o ácido mefenâmico, a norfloxacina, etc) a presença de promotores radicalares e a utilização de processos catalíticos podem melhorar a eficácia do processo. Assim, os promotores, peróxido de hidrogénio e monopersulfato de potássio mostraram ser uma alternativa/complemento para o incremento da degradação de compostos farmacêuticos pouco fotoreactivos, bem como o processo Foto-Fenton e catálise heterogénea com TiO_2.

– Nas condições testadas, o recurso a percarbonato de sódio como fonte de peróxido de hidrogénio, parece ser uma boa opção visto que não se fizeram sentir os efeitos sequestradores do ião carbonato no ião hidróxilo.

– A tentativa de descrever o comportamento fotolítico dos compostos farmacêuticos analisados em presença do promotor peróxido de hidrogénio através do mecanismo reaccional proposto pareceu, de um modo geral, ajustar-se adequadamente aos resultados experimentais. As constantes calculadas estão de acordo com o preconizado na literatura. Porém, este mecanismo, visto ser muito simplificado deve ser, apenas, uma aproximação do real.

– Os ensaios que decorreram com misturas de compostos farmacêuticos (antipirina, acetominofeno, cafeína, doxiciclina e ketorolac) mostraram que existe competição entre eles, ficando a sua fotoreactividade alterada e diminuída relativamente aos ensaios de degradação fotolítica feitos individualmente. Obviamente, o composto menos afectado foi o mais fotoreactivo (antipirina).

– O tipo de matriz aquosa parece, também afectar o processo reaccional. De facto, a reactividade da doxiciclina aumentou significativamente, nos ensaios que decorreram em efluente secundário. Presume-se que tenha ocorrido a sua fotosensitização por acção de matéria orgânica natural. Porém, os restantes compostos não foram adequadamente removidos aproximando-se o seu comportamento do tido em água ultrapura ou mesmo mais desfavorável.

– A adição de promotores de radicais, peróxido de hidrogénio e Oxone® aumentou significativamente a eficácia do processo para todos os compostos excluindo a doxiciclina.

– De um modo geral, pode dizer-se que, em de todos os ensaios de degradação fotolítica efectuados, a mineralização obtida foi sempre baixa. Porém, o recurso a promotores de radicais e a processos catalíticos aumentou a remoção de COT.

– Relativamente ao estudo da utilização de catalizadores homogéneos e heterogéneos na decomposição do monopersulfato de potássio, concretamente a influência das variáveis envolvidas e cinética associada, dentro dos testados, somente o Co(II), para os homogéneos e a perovskita na catálise heterógenea mostraram ter actividade apreciável.

– Assim, no que diz respeito ao primeiro processo pode-se concluir que o Co(II) decompõe eficazmente o monopersulfato. A evolução das variáveis envolvidas no processo, como sejam a concentração de HSO_5^-, a concentração de Co(II) e o pH seguem a cinética de 1ª ordem, como a bibliografia sugere. Contudo, deve-se fazer sobressair o efeito do pH da solução no cálculo destas constantes, visto que, se não é considerado falseia os resultados. Este é determinante para a dissociação do monopersulfato mas a sua acção está limitada a um intervalo muito estreito tendo em conta a baixa solubilidade dos hidróxidos de cobalto (III) que se podem formar.

– Se bem que a velocidade de decomposição do Oxone® seja influenciada positivamente pelo aumento da temperatura, (de acordo com a Lei de Arrhenius), o aumento da velocidade de decomposição não se traduz num aumento de formação de radicais livres. De facto, e à semelhança da decomposição do peróxido de hidrogénio, um excesso de energia calorífica induz a um aumento de decomposição deficiente do monopersulfato originando iões sulfato e oxigénio.

– Dado que este sistema de oxidação é um tratamento emergente, decidiu-se fazer uma aproximação ao seu mecanismo reaccional de modo a permitir a modelação do sistema. O mecanismo proposto inclui etapas de iniciação, propagação e terminação, mas não tem em conta, passos que podem ocorrer em situações específicas (decomposição ineficiente do monopersulfato de potássio, formação de complexos de cobalto, etc). Porém, descreve razoavelmente bem o comportamento da decomposição do oxidante, apesar das aproximações feitas na sua concepção/aplicação.

– Este esquema reaccional foi baseado na analogia com o processo Fenton e em informação encontrada na literatura. Assim, algumas das constantes cinéticas desconhecidas foram assumidas enquanto outras foram obtidas por ajuste aos dados experimentais. Há, assim, que as calcular, no futuro.

– Ficou demonstrado a influência dos radicais formados na decomposição do monopersulfato e a acção determinante do passo reaccional que regenera o Co(II), na ausência destes. Supõe-se que este seja a etapa chave de todo o processo.

– A simulação da formação/desaparecimento dos radicais hidróxilo e sulfato para diferentes concentrações de Co(II) mostrou um perfil crescente de formação até à concentração de $2{,}0 \times 10^{-4}$ M, observando-se um decréscimo após este valor. Simultaneamente, a partir deste valor, a velocidade de desaparecimento aumenta substancialmente.

– O outro procedimento similar, desta vez fazendo variar a concentração de monopersulfato levou a conclusões idênticas.

– A utilização de perovskita, como coadjuvante da decomposição do monopersulfato de potássio mostrou ser promissora. Nas condições testadas, a concentração inicial de monopersulfato não afecta a sua decomposição, ao contrário da concentração de catalizador. O aumento de pH favorece o processo o que pode ser vantajoso, pois a degradação dos catalizadores metálicos ocorre em meios ácidos. Porém, o estudo não se debruçou sobre a eficiência do processo em termos de formação de radicais hidróxilo e sulfato o que é determinante na sua eventual escolha como tratamento de águas residuais.

– A utilização de monopersulfato de potássio isoladamente e em regime semicontínuo, mostrou ter potencialidades para poder ser aplicado na remoção de compostos orgânicos, dependendo da sua estrutura química e do pH da solução.

– Já na presença de catalizador, e para concentrações menores de Oxone®, o processo reaccional oxidativo, fica altamente estimulado e o aumento de pH exerce, da mesma maneira, um efeito positivo. Pode-se dizer, como regra geral que a velocidade do processo aumenta com a concentração de catalizador. Porém, para as concentrações mais elevadas o aumento já não é tão significativo.

– Dependendo do tipo de composto, a concentração de Oxone®, também exerce um efeito positivo no processo degradativo.

– Ambos os tipos de sistema estudados (presença ou ausência de catalizador) demonstraram reduzir o COT em extensões diferentes. Porém, estas nunca foram muito elevadas.

– Se bem que se esteja a adicionar sulfatos ao efluente, poder-se-à recorrer a este tipo de tratamento numa etapa prévia ao tratamento secundário, havendo porém que acautelar a biodegradabilidade do efluente tendo em conta a toxicidade do oxidante e do catalizador.

– Deverá, então fazer-se um balanço das vantagens e desvantagens desta tecnologia baseada nos custos associados à redução do teor em sulfatos (por exemplo por precipitação com hidróxido de calcio), à recuperação do catalizador (adsorção, filtração por membrana, precipitação, etc) e à remoção do eventual Oxone® remanescente no efluente, se estiver planeado um tratamento biológico posterior.

– O mecanismo reaccional proposto, que demonstrou ajustar-se aos resultados experimentais e os parâmetros cinéticos calculados podem ser usados para simular condições mais realistas de tratamento, considerando que se testaram concentrações muito elevadas de contaminantes. De facto, como foi utilizado excesso de oxidante os perfis das concentrações normalizadas dos compostos alvo deve ser semelhante, independentemente da sua concentração inicial.

TABELA DE SIGLAS

Sigla	Significado
AOAC	Association of Official Analytical Chemists c
ARCEM,	Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators
BFA	Bisfenol A
BFR	Retardante de chama bromado
CAG	Carvão Activado Granular
CAP	Carvão Activado em Pó
CBO_5	Carência Bioquímica de Oxigénio medida aos 5 dias
CE	Comissão Europeia
CEE	Comunidade Económica Europeia
COT	Carbono Orgânico Total
CQO	Carência Química de Oxigénio
DCPA	Dimetiltetracloroterftalato
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DL	Decreto Lei
EDC	Endocrine Disruptor Compound/Chemical
EDSP	Environmental Disruptor Screening Program
EDSTAC	Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Coommitee
EFC	Electrocoagulação/ floculação
EPA	Agência para a Protecção do Ambiente
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
EUA	Estados Unidos da América
F/M	Food/Microorganisms
GEM	Microorganismo Geneticamente Modificado
H	Constante da lei de Henry

Sigla	Significado
HBCD	Tetrabromobisfenol A
K_d	Constante de sorção
K_{ow}	Constante de partição octanol/água
MBR	Membrane Bioreactor
MF	Micro Filtração
MON	Matéria Orgânica Natural
NF	Nano Filtração
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
OMS	Organização Mundial de Saúde
OS	Osmose Inversa
PBDE	Polibromodifeniléter
PC	Parafina clorada
PCP	Produtos de Cuidado Pessoal
PF	Produto Farmacêutico
PFC	Compostos perfluorados
PFOA	Ácido perfluoroctanoíco
PFOS	Perfluoroctano sulfonato
SST	Sólidos Suspensos Totais
TBBPA	Hexabromociclododecano
TR	Tempo de retenção do efluente
TRS	Tempo de retenção das lamas
UASB-	Anaerobic Sludge Blanket
UASR	Up-flow Anaerobic Stage Reactor
UE	União Europeia
UF	Ultra Filtraçao
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization

Sigla	Significado
USEPA	United States Environmental Protection Agency
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
UV	Ultra Violeta