

MITIGAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DA DESCARGA DE EFLUENTES HOSPITALARES: CONTRIBUIÇÃO PARA A REMOÇÃO DE FÁRMACOS

Mónica S.T.G. PEREIRA⁽¹⁾; António A.L.S. DUARTE⁽²⁾; Maria T. Pessoa de AMORIM⁽³⁾

RESUMO

As atividades existentes nas unidades hospitalares implicam o consumo de grandes quantidades de água e medicamentos, produzindo efluentes com características específicas, sendo, muitas vezes, descarregadas para a rede pública de saneamento sem tratamento prévio adequado, contribuindo para a persistência de micropoluentes emergentes, quer nas águas residuais urbanas, quer nos meios hídricos recetores.

Numa abordagem holística deste problema ambiental, o trabalho de investigação em curso iniciou-se com uma caracterização da atual situação dos sistemas de pré-tratamento dos hospitais portugueses, visando obter uma melhor perceção do seu potencial risco ambiental, através de um inquérito por questionário às respetivas entidades gestoras. Os resultados obtidos permitem constatar que apenas 38% da amostra respondente ao inquérito efetuado dispõe de um sistema de pré-tratamento.

Posteriormente, procedeu-se à realização dum estudo experimental visando avaliar as potencialidades da aplicação de processos de oxidação avançada (POA), com dióxido de titânio, na fotodegradação de fármacos, tendo-se selecionado o antibiótico *oxitetraciclina* (OTC), muito utilizado em hospitais e unidades aquícolas. A maior eficiência de degradação da OTC foi de 96%, obtida nos ensaios de fotocatalise heterogénea, sob radiação da lâmpada UV, com um tempo de exposição de uma hora, confirmando as potencialidades deste processo de tratamento.

Os ensaios de toxicidade realizados às soluções resultantes do tratamento por fotocatalise heterogénea revelaram que os compostos obtidos não induzem toxicidade nas águas.

Palavras-chave: dióxido de titânio; efluentes hospitalares; ensaios de toxicidade; fotocatalise heterogénea; micropoluentes emergentes; oxitetraciclina.

⁽¹⁾ Mestre em Engenharia Civil (UM).

⁽²⁾ Doutor em Engenharia Civil, Professor Auxiliar do Dep.º de Eng.ª Civil, Universidade do Minho, Braga. (aduarte@civil.uminho.pt)

⁽³⁾ Doutora em Engenharia Química, Professora Associada com Agregação do Dep.º de Eng.ª Têxtil, Universidade do Minho, Guimarães. (mtamorim@det.uminho.pt)

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o consumo mundial de produtos farmacêuticos tem aumentado, bem como a sua deteção em águas residuais e superficiais, representando um risco acrescido para a saúde humana e para o ambiente (Santos *et al.*, 2013). A presença de micropoluentes no meio ambiente pode resultar em efeitos negativos sobre o balanço biológico dos ecossistemas aquáticos, causando desequilíbrios em diferentes níveis tróficos e até representarem risco para a saúde pública, se existirem linhagens multirresistentes de antibióticos (Le Corre *et al.*, 2012; Kümmerer, 2001).

As águas residuais têm sido apontadas como a principal via de entrada de produtos farmacêuticos no ambiente (Daughton e Ruhoy, 2009), o que levou à realização de vários estudos de monitorização dos compostos mais comumente consumidos e presentes em águas residuais urbanas. No entanto, um considerável número de estudos dedicados a este tema consideram as unidades hospitalares como principais fontes deste tipo de poluição, por descarregarem cargas mássicas com impacto significativo nas redes públicas de drenagem de águas residuais e, conseqüentemente, nas ETAR recetoras desses efluentes (Santos *et al.*, 2013; Verlicchi *et al.*, 2012a; Jean *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2012; Pena *et al.*, 2012; Verlicchi *et al.*, 2010; Diwan *et al.*, 2010; Brown *et al.*, 2006).

Após utilização profilática e/ou terapêutica, os produtos farmacêuticos são excretados, principalmente através da urina (cerca 55-80%) e das fezes, sob a forma do composto original (inalterado) ou de metabólitos (Santos *et al.*, 2010). Assim, os efluentes hospitalares (EH) são caracterizados por apresentarem produtos farmacêuticos pertencentes a várias classes terapêuticas, tais como: analgésicos, antibióticos, diuréticos, agentes de contraste de raios-X, desinfetantes, entre outros (Verlicchi *et al.*, 2012a).

Geralmente, não é feita nenhuma distinção em termos de drenagem de efluentes urbanos e hospitalares, sendo estes, muitas vezes, descarregados diretamente para a rede pública de saneamento, sem qualquer pré-tratamento (ou com esquemas inadequados), e tratados, em conjunto, nas ETAR urbanas (Verlicchi *et al.*, 2010). Vários autores (Verlicchi *et al.*, 2012a; Pauwels & Verstraete, 2006) preconizam a adoção de um pré-tratamento específico destes efluentes dado que a maioria das ETAR existentes foi projetada com o principal objetivo de remover macropoluentes e microrganismos (geralmente com concentrações da ordem de grandeza de ppm), e não destes micropoluentes presentes nas águas residuais com concentrações bastante inferiores (na gama dos ppb e ppt). Estes níveis de concentração e as suas propriedades físico-químicas são fatores que limitam a eficácia de remoção destes micropoluentes nas ETAR urbanas (Verlicchi *et al.*, 2010a). Com efeito, vários estudos comprovam que o tratamento biológico nas ETAR convencionais apenas promove uma degradação parcial destes compostos (Verlicchi *et al.*, 2012b; Behera *et al.*, 2011; Kosma *et al.*, 2010), fazendo com que estes micropoluentes surjam cada vez mais nos seus meios recetores (hídricos ou terrestres) (Klavarioti *et al.*, 2009; Pérez e Barceló, 2007).

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivos: uma caracterização geral da atual situação dos sistemas de pré-tratamento existentes nos hospitais portugueses, a fim de obter um conhecimento mais detalhado desta realidade visando obter uma melhor perceção do potencial risco ambiental destas descargas; e avaliar as potencialidades da fotocatalise heterogénea (FH) com TiO₂ suspenso na degradação de antibióticos, tendo-se selecionado a oxitetraciclina (OTC), considerando diferentes matrizes aquosas (água destilada e de abastecimento) e condições de ensaio (concentração inicial de TiO₂, exposição às radiações de lâmpadas UV e solar).

2 METODOLOGIA

2.1 Questionário

A realização de inquéritos por questionário às entidades gestoras hospitalares permitiu obter um levantamento da atual situação portuguesa quanto à existência de sistemas de pré-tratamento de EH e dos procedimentos habituais no controlo da qualidade dos efluentes produzidos. Os questionários foram enviados aos centros hospitalares, unidades locais de saúde e hospitais EPE, de todas as administrações regionais de saúde (ARS).

Cada questionário enviado foi alvo de uma apreciação interna por parte dos elementos do Conselho de Administração, que emitiam um parecer favorável ou desfavorável, consoante reconhecessem, ou não, o assunto oportuno para os interesses da instituição de saúde. Assim que autorizado, o questionário foi remetido para os diretores dos departamentos que efetivamente colaboraram no seu preenchimento.

O universo de amostragem para este estudo foi de oitenta e oito unidades hospitalares (UH), das quais trinta e duas, dezoito, vinte e nove, seis e três pertencem às ARS do Norte, Centro, Lisboa e Vale do Tejo, Alentejo e Algarve, respetivamente.

2.2 Ensaios laboratoriais

2.2.1 Reagentes

Como simulador do antibiótico oxitetraciclina (OTC) foi utilizado cloridrato de oxitetraciclina adquirido na Sigma-Aldrich (CAS #2058-46-0).

O dióxido de titânio (TiO_2) utilizado como catalisador foi o Degussa P-25 (80% de anátase e 20% de rutilo).

Os reagentes para medição do cloro total (HI 93711-01) e do cloro livre (HI 93701-01) foram obtidos na Hanna Instruments. Foi ainda utilizado um *kit* de reagentes para análise rápida da quantidade de ferro (Aquaquant®, E. Merck Darmstadt Germany).

2.2.2 Equipamento

De modo a avaliar a influência do tipo de radiação nos processos de fotodegradação da OTC (fotólise e fotocatalise) foram utilizados nestes ensaios laboratoriais reatores com exposições (fontes UV) distintas: lâmpada UV e solar.

Nos ensaios de fotodegradação com exposição a lâmpada UV foi utilizado o reator UV modelo *Heraeus Noblelight*. Este reator é constituído por uma lâmpada UV (TQ 150), um tubo de imersão, um tubo de refrigeração e um recipiente. A lâmpada UV é uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, com um espectro de emissão de UV acima da gama de 190 nm e com uma potência de 150 W. Os tubos de imersão e de refrigeração são fabricados em vidro de quartzo. O recipiente é colocado em cima de um agitador magnético que se encontra em funcionamento durante o ensaio (Figura 1.a). No exterior do reator UV encontram-se o sistema de refrigeração, que mantém a temperatura da lâmpada UV constante (aproximadamente 18º C), e o dispositivo de ignição da lâmpada.

Nos ensaios de fotodegradação por exposição solar utilizou-se como reatores garrafas incolores de poliéster, replicando as condições de ensaio de trabalhos anteriormente realizados (Andrade, 2011). Estes reatores têm 1,5 L de capacidade máxima e foram colocados na vertical, sendo agitadas manualmente a cada 10 minutos de modo a não permitir a acumulação de TiO_2 no fundo do reator (Figura 1b).

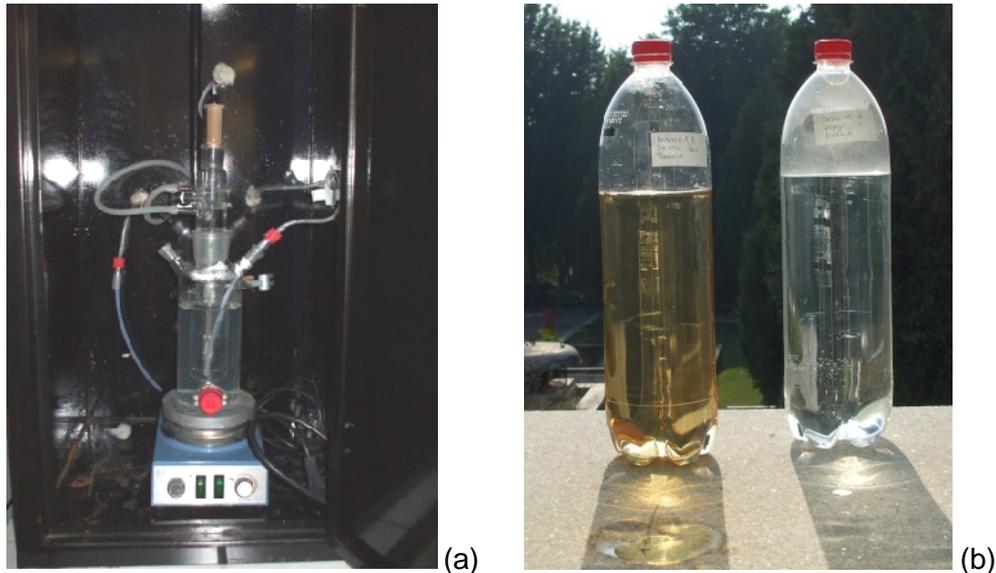


Figura 1. Reatores usados nos ensaios de fotodegradação da OTC:

(a) lâmpada UV; (b) radiação solar.

A intensidade média de radiação (W/m^2) foi registada com o auxílio de um radiómetro (modelo *OHM – HD 9021*). Os dados obtidos da intensidade da radiação instantânea foram utilizados no cálculo da quantidade de energia solar (450-950 nm) acumulada incidente em qualquer ponto da superfície do reator fotocatalítico (garrafas de poliéster) num intervalo de tempo t e por unidade de volume, obtida através da equação (1).

$$Q_{450-950n} = Q_{450-950n-1} + \Delta t_n \times \overline{450-950} \times \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (1)$$

em que,

$Q_{450-950n-1}$ - quantidade de energia solar (450-950 nm) acumulado no tempo n-1 (J/L);

Δt_n - intervalo de tempo que contempla a recolha da amostra X (s);

$\overline{450-950}$ - radiação solar (450-950 nm) média no intervalo de tempo Δt_n (W/m^2);

A_r - Área do reator fotocatalítico (m^2);

V_t - Volume total do efluente (L).

2.2.3 Definição das curvas de calibração para medição da OTC

A relação entre a absorvância (capacidade de absorção de radiação) e a concentração de OTC foi obtida experimentalmente através da definição de curvas de calibração. Para o traçado da curva de calibração foram realizadas leituras da absorvância para cinco diferentes concentrações de OTC (20; 15; 10; 5 e 2,5 mg/L).

De modo a verificar o comportamento e a estabilidade das diferentes concentrações de OTC, a leitura da absorvância foi efetuada em função dos comprimentos de onda, compreendidos entre os 190 e 500 nm, e do tempo de exposição à radiação (0, 3 e 6 h), tendo-se conservado as amostras referentes às várias concentrações em frascos de vidro de cor âmbar durante aqueles intervalos de tempo.

A curva de calibração final foi obtida através de uma regressão linear, que resultou do intervalo de variação dos valores da absorvância lidos para cada concentração naqueles intervalos de tempo, em função dos comprimentos de onda onde se registaram picos de degradação.

2.2.4 Ensaios de degradação da OTC

Os ensaios de degradação da OTC realizados no reator com lâmpada UV decorreram no Laboratório do Departamento de Engenharia Têxtil. Por sua vez, os ensaios de degradação da OTC expostos à radiação solar decorreram no Laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia Civil (Latitude: N 41º 27'07,60" e Longitude: 8ºO 17' 31, 93"). Ambos os laboratórios estão localizados no Campus de Azurém da Universidade do Minho, em Guimarães.

Todos os ensaios (fotólise e fotocátalise) foram realizados para uma concentração inicial de OTC igual a 20 mg/L, valor utilizado em estudos anteriores semelhantes (Pereira *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2011) no sentido de obter uma comparabilidade dos resultados.

Nos ensaios de fotocátalise foram adotadas concentrações iniciais de TiO₂ iguais a 50 mg/L e 25 mg/L, de modo avaliar o efeito desta variação na eficiência de degradação da OTC, já que, estudos anteriores, indicaram que, geralmente, a degradação da OTC é tanto mais rápida quanto maior for a concentração inicial do catalisador (Pereira *et al.*, 2011). Esse estudo da influência da concentração inicial foi efetuado fazendo variar o tipo de exposição (lâmpada UV e solar) para ambas as matrizes aquosas utilizadas (água destilada e água de abastecimento).

2.2.5 Ensaios de toxicidade

De modo a avaliar a toxicidade quer do fármaco (OTC), quer dos subprodutos da sua oxidação, utilizou-se um teste de toxicidade simples não normalizado, mas padronizado pela organização internacional *WaterTox Network* (Ronco *et al.*, 2002).

Este teste de toxicidade consiste num bioensaio com utilização de sementes de alface (*Lactuca Sativa*). Para cada ensaio de toxicidade foram colocadas vinte sementes em quatro placas de Petri sobre papel de filtro embebido em soluções com as várias diluições preparadas (25, 50, 75 e 100%), ficando as placas em incubação, no escuro, durante 72 h (**Error! Reference source not found.**).

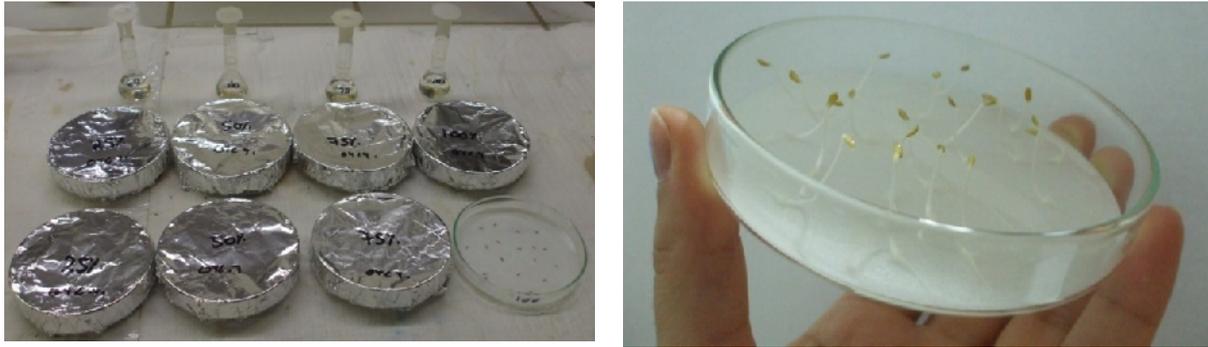


Figura 2. Preparação do bioensaio e aspeto da germinação das sementes após incubação.

Após o período de incubação, procedeu-se à medição das radículas de modo a calcular a percentagem de inibição, através da equação (2), para várias as diluições efetuadas em cada um destes ensaios.

$$\% \text{ Inibição} = \frac{\text{CMC} - \text{CMD}}{\text{CMC}} \quad (2)$$

em que,

CMC - comprimento médio de controlo (água destilada) (cm);

CMD - comprimento médio da diluição X (cm).

3 RESULTADOS

3.1 Inquérito por questionário

Das oitenta e oito unidades hospitalares (UH) inquiridas, responderam apenas trinta e nove, representando 44,3% do universo de amostragem. Os questionários recebidos variaram de acordo com a distribuição geográfica das ARS. As UH pertencentes à região Norte contribuíram com 35,9% de respostas, seguido de Lisboa e Vale do Tejo com 30,7%, do Centro com 20,5%, do Alentejo com 10,3% e do Algarve com 2,6%. De uma maneira geral, e como seria expectável, os hospitais com maior número de camas, taxa de ocupação e valências tiveram um maior consumo de água de medicamentos em 2012.

Relativamente às características das redes de drenagem, tendo em conta o número e o tipo de rede separativa, verificou-se que a maioria dos hospitais (46%) dispõe apenas de redes separativas de águas pluviais e residuais. Os hospitais com redes separativas de águas residuais infetadas e radioativas são cerca de 28% e 13%, respetivamente, revelando um maior conhecimento e sensibilidade para os perigos e riscos ambientais associados à descarga deste tipo de efluentes nas redes públicas ou meios hídricos.

Todos os hospitais respondentes indicaram que a descarga do efluente é feita para a rede pública de drenagem. Apenas quinze hospitais (38%) informaram que dispõe de um sistema de pré-tratamento dos efluentes, dos quais oito realizam tratamento primário e desinfecção com hipoclorito de sódio ou cloro gasoso, três têm nível de tratamento secundário (tratamento primário e biológico), três têm nível de tratamento terciário (tratamento secundário e desinfecção) e um com nível de tratamento avançado.

Neste hospital situado na região Norte, foi instalada uma ETAR-piloto com o objetivo de estudar e desenvolver novas técnicas para a remoção de produtos farmacêuticos em águas residuais hospitalares. A ideia subjacente a este tratamento é aproveitar a ampla capacidade metabólica das comunidades microbiológicas oferecerem e conjugá-los com processos de oxidação avançados. No âmbito deste projeto de investigação, pioneiro em Portugal, foi desenvolvido um programa de monitorização da concentração de vários fármacos nas águas residuais deste hospital.

Quanto ao controlo da qualidade do efluente produzido, apenas 33% dos hospitais realizam análises periódicas aos seus efluentes, cumprindo a frequência (anual, semestral, trimestral ou mensal) correspondente a cada um dos parâmetros da qualidade analisados. Segundo a informação obtida, os parâmetros CBO₅, CQO, pH e óleos e gorduras são os únicos monitorizados pela totalidade das UH respondentes.

3.2 Ensaios de degradação de OTC

Nos ensaios laboratoriais cujas soluções foram preparadas com água destilada, verificou-se que a degradação da OTC foi observada em dois picos correspondentes a diferentes comprimentos de onda.

O primeiro e segundo picos de degradação ficaram compreendidos entre os 275-277 nm e os 353-356 nm, respetivamente. Estes valores de comprimento de onda estão em consonância com os resultados de estudos anteriores (Pereira *et al.*, 2013). Já nas soluções preparadas com água de abastecimento, verificou-se que esses picos ocorreram em comprimentos de onda compreendidos entre os 269-272 nm e os 364-368 nm. Os resultados a seguir apresentados referem-se à degradação observada nos comprimentos de onda relativos ao segundo pico.

3.2.1 Fotólise

Nas Figuras 3a e 3b apresentam-se as cinéticas de degradação de OTC obtidas para uma concentração inicial de 20 mg/L, nos ensaios com exposição à radiação UV e solar, respetivamente.

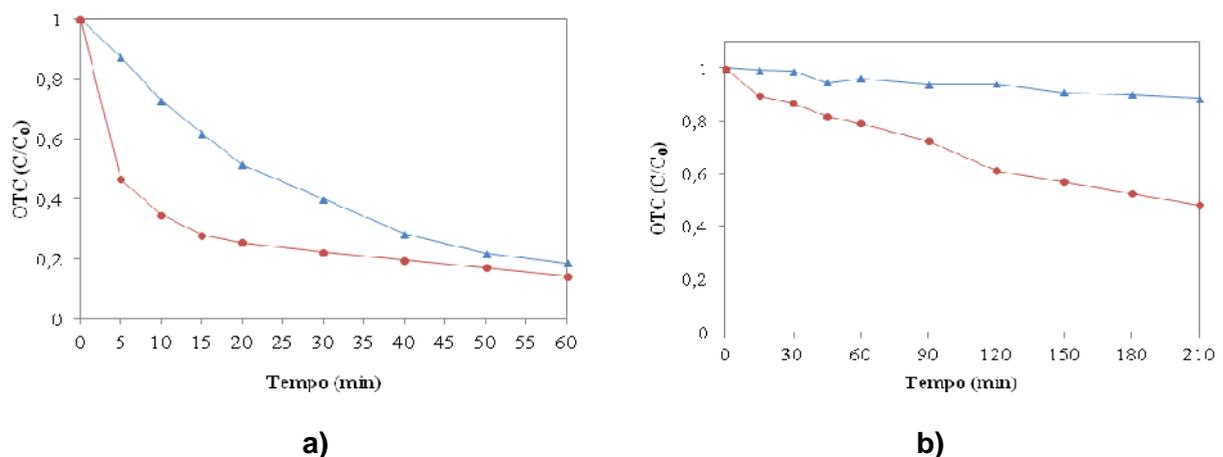


Figura 3. Perfis de remoção de $[OTC]_0=20$ mg/L no reator UV (a) e sob exposição solar (b) por fotólise: água destilada (●), água de abastecimento (▲).

Os resultados dos vários ensaios de degradação permitem concluir que as eficiências de remoção de OTC no reator de lâmpada UV são bastante superiores às obtidas nos ensaios com exposição à radiação solar, dado que a concentração final de OTC no reator UV foi cerca de um terço da concentração final obtida nos ensaios sujeitos à radiação solar. Também se verificou diferença nos perfis de remoção de OTC das soluções preparadas com água destilada e de abastecimento.

A taxa de degradação e o valor de pH inicial das soluções preparadas com água de abastecimento foram maiores do que nas preparadas com água destilada (Quadro 1).

Quadro 1. Parâmetros cinéticos de *pseudo-primeira* ordem e eficiências de remoção obtidos nos ensaios de degradação por fotólise nos reatores de lâmpada UV e solar

Reator	Lâmpada UV		Solar	
	destilada	abastecimento	destilada	abastecimento
Tipo de água	destilada	abastecimento	destilada	abastecimento
k (min ⁻¹)	0,030	0,040	0,001	0,004
R ₀ (mg/L/min)	0,62	0,84	0,01	0,08
Eficiência de remoção (%)	81	85	11	51
pH inicial	4,3	7,3	4,4	7,0

A remoção de cerca de 11% e 51% de OTC, nas soluções preparadas com água destilada e água de abastecimento, respetivamente, foi obtida através da incidência de uma energia solar acumulada de aproximadamente 171 kJ/L. Testes auxiliares de controlo de parâmetros de qualidade de água avaliaram a presença de ferro na ordem dos 0,08 – 0,1 mg/L, nas soluções preparadas com água de abastecimento. Esta elevada concentração de ferro poderá ajudar a explicar o aumento da taxa de degradação de OTC nestas soluções.

3.2.2 Fotocatálise com TiO₂ suspenso

Nas Figuras 4a e 4b apresenta-se a degradação de OTC obtida nos ensaios de fotocatalise realizados no reatores de lâmpada UV e solar, respetivamente, com [OTC]₀=20 mg/L.

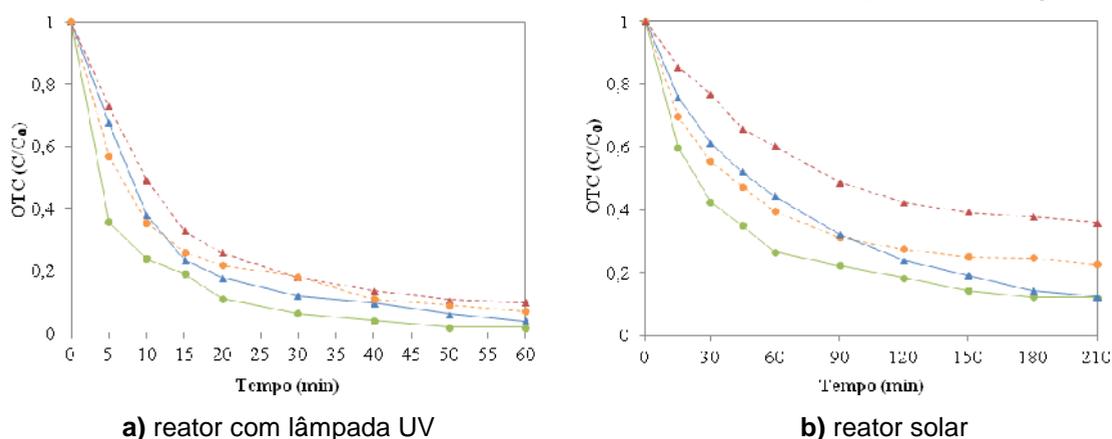


Figura 4. Remoção de OTC por fotocatalise: [TiO₂]₀=50 mg/L (linha contínua), [TiO₂]₀=25 mg/L (linha a tracejado); água destilada (○, □), água de abastecimento (△, ◇).

A análise dos resultados permite constatar que as soluções com 50 mg/L de TiO₂ (linha contínua) foram mais eficazes na degradação de OTC em comparação com as soluções preparadas com 25 g/L de TiO₂ (linha a tracejado).

Por sua vez, as soluções de OTC ensaiadas no reator de lâmpada UV atingiram rácios mais baixos do que as soluções expostas à radiação solar, obtendo melhores eficiências de remoção (Quadro 2.).

Quadro 2. Parâmetros cinéticos de *pseudo-primeira* ordem e eficiências de remoção obtidos nos ensaios de degradação por fotocatálise nos reatores de lâmpada UV e solar

Reator	Lâmpada UV				Solar			
	destilada		abastecimento		destilada		abastecimento	
[TiO ₂] ₀ (mg/L)	50	25	50	25	50	25	50	25
k (min ⁻¹)	0,06 ₁	0,047	0,078	0,052	0,011	0,006	0,013	0,009
R ₀ (mg/L/min)	1,19	0,97	0,95	0,94	0,21	0,12	0,25	0,19
Eficiência de remoção (%)	96	90	96	92	87	64	87	77
pH inicial	4,89	4,35	6,64	6,62	4,87	4,74	6,97	6,98

As cinéticas de degradação das soluções preparadas com água de abastecimento são mais pronunciadas nos primeiros minutos de degradação. A concentração de ferro nestas soluções permaneceu na ordem dos 0,08-0,1 mg/L.

Para se atingir 87% de remoção de OTC, em ambas as soluções com concentração máxima de TiO₂, foi necessária uma energia solar acumulada de 113 kJ/L.

3.2.3 Determinação de indicadores de toxicidade

Nos testes de toxicidade realizados, a percentagem de inibição aumenta com a concentração das soluções e verificou-se que o tratamento com TiO₂ suspenso proporciona uma redução substancial na inibição, pois as percentagens de inibição antes do tratamento (t=0 min) são superiores às percentagens após o tratamento (t=60 ou 210 min).

As percentagens máximas de inibição observadas para as amostras de OTC foram da ordem dos 45% para as diferentes soluções aquosas consideradas.

Os ensaios de degradação por fotocatalise sob exposição à radiação solar registaram percentagem de inibição mais baixas do que os ensaios de degradação sob radiação de lâmpada UV. Esta diferença pode estar relacionada com a diferença no tempo de exposição (duração) dos ensaios de degradação.

Os ensaios de fotocatalise sob exposição à radiação solar, no momento inicial, a percentagem de inibição foi de 52% (na solução com [TiO₂]₀=50 mg/L) e 58% (na solução com [TiO₂]₀=25 mg/L).

Neste conjunto de ensaios, foi necessário determinar o parâmetro DI_{50} , que traduz a concentração que causa a inibição do crescimento a 50% das sementes para os ensaios. As concentrações calculadas foram 17 mg/L e 13 mg/L, respetivamente.

Da análise dos resultados obtidos nos ensaios toxicológicos pode concluir-se que a fotocatalise heterogénea com TiO_2 suspenso não induz o aparecimento de subprodutos tóxicos para estes organismos-teste (inibição sempre inferior a 22%) e, conseqüentemente, na água tratada por este processo de oxidação avançada.

4 CONCLUSÕES

A presença de micropoluentes em efluentes hospitalares constitui um alerta para a necessidade de se regulamentar e aprofundar a sua monitorização periódica, de modo a permitir uma avaliação mais fundamentada do impacto causado por esses compostos no funcionamento das ETAR, nomeadamente na eficiência dos tratamentos biológicos, bem como do seu potencial comportamento refratário, no sentido de mitigar os potenciais riscos associados à sua presença nos ecossistemas (terrestres e aquáticos).

Os resultados obtidos no inquérito efetuado permitiram um levantamento preliminar sobre a existência de sistemas de pré-tratamento de efluentes nos hospitais portugueses. Verificou-se que dos trinta e nove hospitais que responderam ao questionário, apenas quinze dispõem de um sistema de pré-tratamento. O nível de tratamento primário seguido de desinfecção com hipoclorito de sódio ou cloro gasoso é o mais frequente.

Os ensaios de fotocatalise mostraram-se mais eficientes na remoção de OTC do que os ensaios de fotólise, o que confirma o elevado poder catalisante das partículas de TiO_2 . Por outro lado, as soluções expostas à radiação de lâmpada UV atingiram eficiências de remoção mais elevadas do que as dos ensaios expostos diretamente à radiação solar.

A melhor eficiência de remoção de OTC foi de 96%, obtida nos ensaios de fotocatalise (com $[TiO_2]_0=50$ mg/L) expostos à radiação da lâmpada UV e para um tempo de exposição de 60 minutos. Na presença de ferro e na fase inicial, as cinéticas de decaimento de todas as soluções preparadas com água de abastecimento apresentaram taxas de reação superiores às das soluções preparadas com água destilada. Além disso, naquelas soluções também se obtiveram eficiências de remoção ligeiramente superiores, independentemente da fonte de radiação e da concentração de TiO_2 .

Os resultados dos ensaios de toxicidade efetuados indiciam que a utilização da fotocatalise heterogénea com TiO_2 suspenso não induz o aparecimento de subprodutos tóxicos na água, uma vez que as sementes de alface *Lactuca Sativa* submetidas à ação de água tratada (oxidada) registaram sempre percentagens de inibição inferiores a 22%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andrade R.M., (2011). *Comparação da eficiência de processos avançados de oxidação na remoção de matéria orgânica em água para consumo humano*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Azúrem-Guimarães, Portugal.

- Behera S.K., Kim H.W., Oh J.E., Park H.-S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, 409, 4351-4360.
- Brown K.D., Kulis J., Thomson B., Chapman T.H., Mawhinney D.B. (2006). Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, 366, 772–783.
- Chen H., Li X., Zhu S. (2012). Occurrence and distribution of selected pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments: a comparative study of regions in China with different urbanization levels. *Environment Science and Pollution Research*, 19(6), 2381-2389.
- Daughton C.G., Ruhoy I.S. (2009). Environmental footprint of pharmaceuticals: the significance of factors beyond direct excretion to sewers. *Environ Toxicol Chem*, 28, 2495–521.
- Diwan V., Tamhankar A.J.; Khandal R.K.; Sen S., Aggarwal M.; Marothi Y.; Iyer R. V.; Sundblad-Tonderski K., Stallsby-Lundborrg C. (2010). Antibiotics and antibiotic-resistant bacteria in waters associated with a hospital in Ujjain, India. *BMC Public Health*, 10, 414.
- Jean J., Perrodin Y., Pivot C., Trepo D., Perraud M., Droguet J., Tissot-Guerraz F., Locher F. (2012). Identification and prioritization of bioaccumulable pharmaceutical substances discharged in hospital effluents. *Journal of Environment*, 103, 113-121.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.*, 35(2), 402-417.
- Kosma C., Lambropoulou D.A., Albanis T.A. (2010). Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *J Hazard Mater*, 179(1-3), 804-17.
- Kümmerer K., (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into eastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chesosphere*, 45(6), 957-969.
- Le Corre, K. S., Ort, C., Kateley, D., Allen, B., Escher, B. I., Keller, J., (2012). Consumption-based approach for assessing the contribution of hospitals towards the load of pharmaceutical residues in municipal wastewater. *Environ. Int.*, 45, 99-111.
- Pauwels B., Verstraete W. (2006). The treatment of hospital wastewater: an appraisal. *J Water & Health*, 4, 405–16.
- Pena A., Paulo M., Silva L.J.G., Seifrtiva M., Lino C.M., Solich P. (2010). Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: a pilot study in Portugal. *Analytical and Bionalytical Chemistry*, 396(8), 2929-2936.
- Pereira J.H.O.S., Reis A.C., Queirós D., Nunes O.C., Borges M.T., Vilar V.J.P., Boaventura R.A.R. (2013). Insights into solar TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production, oxolinic acid and oxytetracycline. *Science of the total Environment*, 463-464, 274-283.
- Pereira J.H., Vilar V.J., Borges M.T., González O., Esplugas S., Boaventura R.A.R. (2011). Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy*, 85, 2732-2740.

Pérez S., Barceló D. (2007). Application of advanced MS techniques to analysis and identification of human and microbial metabolites of pharmaceuticals in the aquatic environment. *TrAC Trends Anal. Chemistry*, 26(6), 494–514.

Ronco A., Gagnom P., Diaz-Baez M.C., Arkhipchuk V., Castillo G., Castillo L.E., Dutka B.J., Pica-Granados Y., Ridal J., Srivastava R.C., Sánchez (2002). Overview of results from the WaterTox intercalibration and environmental testing phase II program: Part 1, statistical analysis of blind sample testing. *Environmental Toxicology*, 17(3), 232-240.

Santos L.H.M.L.M., Gros M., Rodriguez-Mozaz S., Delerue-Matos C., Pena A., Barceló D., Montenegro M.C.B.S. (2013). Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*, 461-4562, 302-316.

Verlicchi P., Al Aukidy M., Galleti A., Petrovic M., Barceló D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389, 416-428.

Verlicchi P., Al Aukidy M., Galleti A., Petrovic M., Barceló D. (2012^a). Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of the total environment*, 430, 109-118.

Verlicchi P., Aukidy M.A., Zambello E. (2012^b). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of the Total Environment*, 429, 123-155.