



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EDUARDO OLIVEIRA MARSON

**DEGRADAÇÃO DE CLORANFENICOL POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA EM DIFERENTES MATRIZES AQUOSAS: AVALIAÇÃO DOS
PARÂMETROS OPERACIONAIS, TOXICIDADE E IDENTIFICAÇÃO DOS
PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO**

Uberlândia
2018

EDUARDO OLIVEIRA MARSON

**DEGRADAÇÃO DE CLORANFENICOL POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA EM DIFERENTES MATRIZES AQUOSAS: AVALIAÇÃO DOS
PARÂMETROS OPERACIONAIS, TOXICIDADE E IDENTIFICAÇÃO DOS
PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado Acadêmico, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

Uberlândia

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

M373d
2018 Marson, Eduardo Oliveira, 1993-
Degradação de cloranfenicol por fotocatalise heterogênea em diferentes matrizes aquosas: avaliação dos parâmetros operacionais, toxicidade e identificação dos produtos de transformação / Eduardo Oliveira Marson. - 2018.
147 f. : il.

Orientador: Alam Gustavo Trovó.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1168>
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Esgotos - Tratamento - Teses. 3. Águas residuais - Oxidação - Teses. 4. *Vibrio fischeri* - Teses. I. Trovó, Alam Gustavo. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 286/PPQUI.

DATA: 12/07/2018

DISCENTE: Eduardo Oliveira Marson

MATRÍCULA: 11622QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Degradação de cloranfenicol por fotocatalise heterogênea em diferentes matrizes aquosas: avaliação dos parâmetros operacionais, toxicidade e identificação dos produtos de transformação.

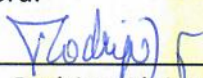
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

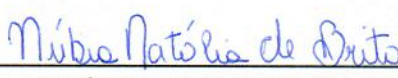
LINHA DE PESQUISA: Química Ambiental


PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Degradação de fármacos e pesticidas em matrizes ambientais por processos de oxidação avançada

Às treze horas do dia doze de julho do ano dois mil e dezoito, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelo Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, Universidade Federal de Uberlândia, Prof^a Dra. Núbia Natália de Brito, Universidade Federal de Goiás e Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 15 horas e 40 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz


Prof^a Dra. Núbia Natália de Brito


Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela benção da vida e por ser minha base nos momentos de fraqueza.

Aos meus pais, Mauro Antônio Marson e Euzeni Oliveira Silva Marson, e ao meu irmão José Vitor Oliveira Marson, por todo o amor, ensinamentos de vida e incentivos, assim como por toda a compreensão e apoio nos momentos difíceis. Agradeço também a todos meus familiares, e principalmente às minhas primas Ana Paula Rodrigues da Silva, Juliana Borges Marson e Luciane Borges Vivarelli Marson por todo o apoio e incentivo para seguir no meio acadêmico.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó por todos os ensinamentos, pela paciência, apoio moral e material, incentivo, assim como por todos os conselhos e confiança. Agradeço também pela oportunidade de realizar o Estágio em Docência.

Agradeço à Profa. Dra. Carla Sirtori e a pesquisadora Raquel Wielens Becker pelo suporte e colaboração nas análises dos produtos de transformação por UHPLC-QTOF. Assim como à Profa. Raquel Maria Ferreira de Sousa pela nobre contribuição para a elucidação dos produtos de transformação e para o mecanismo das espécies identificadas.

Aos membros da banca examinadora de qualificação e defesa por aceitarem contribuir com o presente trabalho.

Ao Programa de Pós Graduação em Química e à Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade de realizar o curso de Mestrado Acadêmico, assim como pelo suporte oferecido, em específico, ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química pelas análises de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos.

A todos os docentes do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia que contribuíram para a minha formação.

Agradeço ao Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) de Uberlândia-MG, por fornecer amostras de água superficial do Rio Uberabinha e amostras de efluente de esgoto, com as respectivas análises de caracterização, para a realização dos experimentos em matrizes aquosas reais.

Aos meus colegas integrantes do grupo LAQAMB: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua, Vinícius Alexandre Borges de Paiva, Nayara de Melo Costa, Oswaldo Gomes Júnior, Valdislaine Maria da Silva, Arlene Bispo dos Santos Nossol, Ivo Amildon Ricardo, Gizele Damasceno da Silva, Maria Gabriela Barbosa dos Santos, Stefanie Pereira Martins pelos conselhos, apoio moral e ajuda na realização dos experimentos.

Aos meus amigos Willy Naresse Lúcio, Leticia Pires de Oliveira, Lorena Fernandes, Jonathan Aparecido Monteiro, Larieli Susan Monteiro, Karolaine Fonseca, Sidney Ferreira de Lima, Patrícia Maia Freitas, Jhonatan Cândido Félix, Dayane Aparecida Cândido Félix, Scarlat Bruna e outros pelas conversas de apoio e incentivo e por sempre estarem ao meu lado, compartilhando vivências.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa concedida, assim como a todos os órgãos de fomento que fizeram esse trabalho ser possível.

RESUMO

Sabe-se que as estações de tratamento convencionais de água e esgoto não foram planejadas para eliminar contaminantes de interesse emergente, como os antibióticos. Neste contexto, dentre os processos de oxidação avançada, a fotocatalise heterogênea foi avaliada como uma alternativa de tratamento em diferentes matrizes aquosas (água deionizada, água superficial de rio e efluente de estação de tratamento de esgoto- ETE) contendo o antibiótico cloranfenicol. Para isto, otimizou-se de forma univariada, para cada matriz, os parâmetros operacionais: concentração do fotocatalisador TiO_2 , pH do meio reacional e adição de H_2O_2 , usando como fator resposta a concentração do antibiótico. Em água deionizada, na degradação de $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ do composto, o processo se mostrou eficiente em um curto tempo de radiação UV-A (30 min), ao se utilizar 100 mg L^{-1} de fotocatalisador em pH 5,70 (natural da solução). A adição de H_2O_2 , por sua vez, causou efeito antagônico, o que pode ser explicado pela baixa concentração do composto-alvo, e modificação da superfície do fotocatalisador, fazendo com que este reagente seja um sequestrador de radicais hidroxila. Para $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ do antibiótico e 180 min de radiação, obteve-se 71% de mineralização, e foram identificados 9 produtos de transformação por espectrometria de massas, os quais não apresentam toxicidade para a bactéria *Vibrio fischeri*. A aplicação do processo em matrizes aquosas reais mostrou a necessidade de maior tempo de reação devido à presença de interferentes na composição destes efluentes (matéria orgânica dissolvida, íons inorgânicos- SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , entre outros). Em água superficial de rio, 120 min de reação e 250 mg L^{-1} de TiO_2 foi encontrado como condição ótima, e a adição de H_2O_2 resultou em sinergismo, devido maior produção de radicais hidroxila para a degradação do antibiótico e da matéria orgânica presente. Já em efluente de ETE, mesmo com uma maior contribuição do processo de fotólise, 240 min de reação e 150 mg L^{-1} de fotocatalisador foram necessários para se obter eficiência satisfatória. A adição de H_2O_2 não proporcionou melhores degradações, pois este reagente compete pelos sítios ativos do fotocatalisador com íons inorgânicos da matriz, assim como há formação de radicais menos reativos. Entretanto, mesmo que em ambas as matrizes os experimentos mostraram toxicidade baixa para a bactéria *Vibrio fischeri*, houve mineralização ineficiente, indicando necessidade de maior tempo de reação. Logo, a fotocatalise heterogênea é eficiente para a degradação do Cloranfenicol, porém a matriz aquosa a ser tratada deve ser considerada, já que pode influenciar fortemente o processo.

Palavras-chave: Processos de Oxidação Avançada. Efluente de estação de tratamento de esgoto. Água superficial de rio. Matéria orgânica. Mineralização. *Vibrio fischeri*.

ABSTRACT

It is known that conventional water and sewage treatment plants have not been projected to eliminate contaminants of emerging concern, such as antibiotics. In this context, among the advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalysis was evaluated as an alternative for the treatment of different aqueous matrices (deionized water, river surface water and sewage treatment plant effluent- STP) containing the antibiotic Chloramphenicol. For this, the operational parameters TiO₂ photocatalyst concentration, reaction medium pH and addition of H₂O₂ were optimized for each matrix in a univariate manner, using as a response factor the antibiotic concentration. In deionized water, for the degradation of 3 μmol L⁻¹ of the compound, the process was efficient in a short time of UV-A radiation (30 min), when applied 100 mg L⁻¹ of photocatalyst at pH 5.70 (natural of the solution). The H₂O₂ addition, on the other hand, caused an antagonistic effect, which can be explained by the low target compound concentration, and the photocatalyst surface modification, so making this reagent a hydroxyl radical sequester. For 20 μmol L⁻¹ of the compound and 180 min of radiation, 71% of mineralization was obtained, and 9 transformation products were identified by mass spectrometry, which showed no toxicity to *Vibrio fischeri* bacteria. The application of the process in real aqueous matrices showed the need of longer reaction time application, due the presence of interferers in the composition of these effluents (dissolved organic matter, inorganic ions- SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻, among others). At river surface water, 120 min of reaction and 250 mg L⁻¹ of TiO₂ was found as an optimal condition, and the H₂O₂ addition resulted in synergism, because of more hydroxyl radicals produced for the degradation of the target compound and organic matter present. At STP effluent, even with a greater contribution of the photolysis process, 240 min of reaction and 150 mg L⁻¹ of photocatalyst were necessary to obtain a satisfactory efficiency. The addition of H₂O₂ didn't provide better degradations, because this reagent competes for the photocatalyst's active sites with inorganic ions of the matrix, as well as forms less reactive radicals. However, even though in both matrices the experiments showed low toxicity for the *Vibrio fischeri* bacteria, there was inefficient mineralization, indicating the need to apply longer reaction time. Soon, heterogeneous photocatalysis is efficient for the degradation of Chloramphenicol, but the aqueous matrix to be treated must be considered, since it can strongly influence the process.

Keywords: Advanced Oxidation Processes. Sewage treatment plant effluent. River surface water. Organic matter. Mineralization. *Vibrio fischeri*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Vias de introdução de fármacos e metabólitos no meio ambiente.....	25
Figura 2- Fórmula estrutural do CFC ($C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$, $MM= 323 \text{ g mol}^{-1}$).....	31
Figura 3- Exemplo de reação de radical hidroxila por adição eletrofílica em composto aromático.....	37
Figura 4- Esquema do mecanismo reacional de um processo fotocatalítico.....	40
Figura 5- Formas alotrópicas do TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo, (c) brookita.....	43
Figura 6- Mecanismo para o alinhamento das bandas de valência e de condução entre a interface anatase e rutilo.....	46
Figura 7- Sistema operacional utilizado nos experimentos de fotodegradação.....	59
Figura 8- Reator do tipo tanque utilizado nos experimentos de fotodegradação.....	60
Figura 9- Espectro de absorção do fármaco CFC ($20 \mu\text{mol L}^{-1}$ em água deionizada) em diferentes pHs.....	68
Figura 10- Cromatograma para o fármaco CFC ($3 \mu\text{mol L}^{-1}$ em água deionizada).....	69
Figura 11- Curva analítica de calibração para CFC em água deionizada.....	71
Figura 12- Degradação de CFC para diferentes concentrações de TiO_2 em água deionizada durante 30 min. Condições iniciais: $[CFC]= 3 \mu\text{mol L}^{-1}$; pH inicial= 5,7.....	74
Figura 13- Especificação do antibiótico CFC em diferentes pHs.....	78
Figura 14- Degradação de CFC em diferentes pHs em água deionizada. Condições iniciais: $[CFC]= 3 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[TiO_2]= 100 \text{ mg L}^{-1}$	79
Figura 15- (a) Avaliação do efeito da adição de H_2O_2 no processo de fotodegradação de CFC. (b) Consumo de H_2O_2 . Condições iniciais: $[CFC]= 3 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[TiO_2]= 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 5,70.....	83
Figura 16- Curva analítica de calibração para (a) Carbono total (1,0 a 5,0 ppm) e (b) Carbono inorgânico (0,5 a 3,0 ppm).....	86
Figura 17- (a) Degradação de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC pelos processos de fotólise e fotocatalise heterogênea e (b) Mineralização para os processos de fotólise e fotocatalise heterogênea. Condições iniciais: $[CFC]=20 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[TiO_2]= 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH = 5,70.....	88

Figura 18- (a) Cromatograma de íons totais para a solução inicial de CFC 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$, (b) Espectro de massas para o composto CFC e (c) Espectro de MS/ MS para o íon molecular do CFC.....	91
Figura 19- Propostas de fragmentação para o íon molecular do antibiótico CFC.....	92
Figura 20- Formação dos PTs durante o processo de fotocatalise heterogênea.....	93
Figura 21- (a) Espectro de massas para o íon molecular referente ao PT1 e (b) Espectro de massas MS/ MS para PT1.....	93
Figura 22- Propostas de fragmentação para alguns fragmentos de PT1.....	94
Figura 23- (a) Espectro de massas para o íon molecular referente ao PT2 e (b) Espectro de massas MS/ MS para PT2.....	95
Figura 24- Propostas de fragmentação para alguns fragmentos de PT2.....	96
Figura 25- (a) Espectro de massas para o íon molecular referente ao PT3 e (b) Espectro de massas MS/ MS para PT3.....	97
Figura 26- Propostas de fragmentação para alguns fragmentos de PT3.....	97
Figura 27- Proposta de mecanismo para a degradação do CFC por fotocatalise heterogênea.....	99
Figura 28- Avaliação da ecotoxicidade aguda para a bactéria <i>Vibrio fischeri</i> para a degradação de (a) 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC e (b) 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC. Condições iniciais: $[\text{TiO}_2]=100 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH}=5,70$	101
Figura 29- Curva analítica de calibração para CFC em: (a) água bruta superficial do rio Uberabinha e (b) efluente de ETE.....	106
Figura 30- Avaliação da concentração de TiO_2 para os experimentos de fotocatalise heterogênea em: (a) água bruta de rio e (b) efluente de ETE. Condições iniciais: $[\text{CFC}]=3 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{pH}=6,30$ (água de rio) e 7,00 (ETE).....	109
Figura 31- Processo de adsorção e dessorção do antibiótico CFC ao TiO_2 para água bruta de rio e efluente de ETE. Condições iniciais: $[\text{CFC}]=3 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2]=250 \text{ mg L}^{-1}$ (água de rio e ETE), $\text{pH}=6,30$ (água de rio) e 7,00 (ETE).....	115

Figura 32- Avaliação da influência do pH inicial nos experimentos de fotocatalise heterogênea em: (a) água bruta de rio e (b) efluente de ETE. Condições iniciais: [CFC]= 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$, [TiO ₂] = 250 mg L ⁻¹ (água de rio) e 150 mg L ⁻¹ (ETE).....	117
Figura 33- (a) Avaliação do efeito da adição de H ₂ O ₂ no processo de fotodegradação de CFC em água de rio. (b) Consumo de H ₂ O ₂ . Condições iniciais: [CFC]= 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$; [TiO ₂]= 250 mg L ⁻¹ , pH = 6,30.....	121
Figura 34- (a) Avaliação do efeito da adição de H ₂ O ₂ no processo de fotodegradação de CFC em efluente de ETE. (b) Consumo de H ₂ O ₂ . Condições iniciais: [CFC]= 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$; [TiO ₂]= 150 mg L ⁻¹ , pH = 7,00.....	123
Figura 35- Curva analítica de calibração para (a) Carbono total (10,0 a 100,0 ppm) e (b) Carbono inorgânico (5,0 a 45,0 ppm).....	125
Figura 36- (a) Mineralização para os experimentos em água bruta de rio e (b) avaliação da evolução da ecotoxicidade aguda para a bactéria <i>Vibrio fischeri</i> para as degradações realizadas em água bruta de rio.....	126
Figura 37- (a) Mineralização para os experimentos em efluente de ETE e (b) avaliação da evolução da ecotoxicidade aguda para a bactéria <i>Vibrio fischeri</i> para as degradações realizadas em efluente de ETE.....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais Processos de Oxidação Avançada.....	38
Tabela 2- Valores de pH durante os experimentos de avaliação da concentração de TiO ₂ em água deionizada.....	74
Tabela 3- Constantes cinéticas (k_{ap}) e $t_{1/2}$ para as reações de pseudo primeira ordem características da degradação do CFC na presença de diferentes massas de TiO ₂ em água deionizada.....	76
Tabela 4- Valores de pH durante os experimentos de avaliação do pH do meio reacional para água deionizada.....	80
Tabela 5- Constantes cinéticas (k_{ap}) e $t_{1/2}$ para os experimentos de avaliação de pH no processo de fotocatalise heterogênea em água deionizada.....	81
Tabela 6- Constantes cinéticas (k_{ap}) e $t_{1/2}$ para a avaliação do efeito de H ₂ O ₂ no processo de fotocatalise heterogênea em água deionizada.....	84
Tabela 7- Dados obtidos pela análise de UHPLC-QTOF para o CFC e seus PTs.....	90
Tabela 8- Parâmetros físico-químicos da caracterização da água de rio e no efluente de ETE.....	104
Tabela 9- Valores de pH durante os experimentos de avaliação da concentração de TiO ₂ em ETE.....	110
Tabela 10- Constantes cinéticas (k_{ap}) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para as diferentes massas de TiO ₂ em água de rio.....	110
Tabela 11- Constantes cinéticas (k_{ap}) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para as diferentes massas de TiO ₂ em efluente de ETE.....	111
Tabela 12- Valores de pH durante os experimentos de avaliação do pH inicial em água de rio.....	118
Tabela 13- Valores de pH durante os experimentos de avaliação do pH inicial em efluente de ETE.....	118
Tabela 14- Constantes cinéticas (k_{ap}) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) das reações de pseudo-primeira ordem para os diferentes valores de pH iniciais avaliados em água de rio e efluente de ETE.....	119
Tabela 15- Constantes cinéticas de pseudo primeira-ordem (k_{ap}) e $t_{1/2}$ para a avaliação do efeito de H ₂ O ₂ no processo de fotocatalise heterogênea em água de rio.....	122

Tabela 16- Principais resultados obtidos para a degradação de CFC em água deionizada, água bruta de rio e efluente de ETE.....	131
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas e Técnicas

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária

bbCID- dissociação induzida por colisão de banda larga (do inglês broadband collision-induced dissociation- bbCID)

BC- Banda de condução

BV- Banda de valência

CFC- Cloranfenicol

CI- Carbono Inorgânico

COD- Carbono Orgânico Dissolvido

COT- Carbono Orgânico Total

CT- Carbono Total

Da- Daltons

DBE- Equivalência de dupla ligação (do inglês Double Bound Equivalency)

DBO- Demanda Bioquímica de Oxigênio

DMAE- Departamento Municipal de Água e Esgoto

DNA- Ácido desoxirribonucléico

DQO- Demanda Química de Oxigênio

Eg- Energia de band-gap

ETE- Estação de tratamento de esgoto

HPLC- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês High Performance Liquid Chromatography)

IARC- Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (do inglês International Agency for Research on Cancer)

INMETRO- Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial

LD- Limite de Detecção

LQ- Limite de Quantificação

min- minuto

ND- Não determinado

NM- Não medido

NMP- Número mais provável

NTU- Unidade Nefelométrica de Turbidez

OMS- Organização Mundial de Saúde

pKa- Constante de ionização

POAs- Processos de Oxidação Avançada

PT- Produto de Transformação

PZC- Ponto de carga zero (do inglês- Point of Zero Charge)

QTOF- Analisador híbrido quadrupolo- tempo de voo

Rpm- Rotações por minuto

t- tempo

tr- tempo de retenção

UC- Unidade de Cor

UFC- Unidade Formadora de Colônia

UHPLC- Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência (do inglês Ultra High Performance Liquid Chromatography)

UV- Radiação Ultravioleta

W- Watts

LISTA DE SÍMBOLOS

- b- coeficiente angular
c- Velocidade da luz
[C]₀- Concentração inicial do analito
[C]- Concentração do analito
Cl⁻ - Íon Cloreto
Cl[•]- Radical Cloro
Cl₂^{•-}- Radical dicloro
CO₃²⁻ - Íon carbonato
CO₃^{•-} - Radical carbonato
E^o - Potencial Padrão de Redução
e⁻_{BC}- Elétron da banda de condução
h- Constante de Planck
H⁺- Íons hidrônio
h⁺_{BV}- Lacuna positiva na banda de valência
k_{ap}- Constante cinética de pseudo-primeira ordem
K_{ow}- Coeficiente de partição octanol-água
OH⁻ - Íons hidroxila
HCO₃⁻ - Íon bicarbonato
H₂O₂- Peróxido de hidrogênio
HCO₃[•]-Radical bicarbonato
HO₂[•]- Radical hidroperoxila
HO[•]- Radical hidroxila
HPO₄²⁻-Íon hidrogenofosfato
HPO₄^{•-}-Radical hidrogenofosfato
mg L⁻¹- miligrama por litro
NH₄⁺-Íon amônio
nm- Nanômetro
¹O₂- Oxigênio singlete
O₂^{•-} - Ânion radical superóxido
R- Contaminantes orgânicos
R²- Coeficiente de correlação linear
ROO[•]- Radical peroxila

s- desvio-padrão do branco ou da menor concentração da curva de calibração

$S_2O_8^{2-}$ - Ânion persulfato

SO_4^{2-} - Íon Sulfato

$SO_4^{\bullet-}$ - Radical sulfato

$t_{1/2}$ - Tempo de meia-vida

TiO_2 - Dióxido de titânio

TiO_2 Degussa P-25- Dióxido de titânio (75% de fase anatase e 25% de fase rutilo)

λ - Comprimento de onda (nm)

$\mu S\ cm^{-1}$ - microsiemens por centímetro

$\mu mol\ L^{-1}$ - micromol por litro

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	OBJETIVOS	22
2.1.	Geral	22
2.2.	Específicos	22
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1.	Contaminantes de interesse emergente	23
3.2.	Fármacos	24
3.3.	Antibióticos	28
3.4.	Efeitos toxicológicos de fármacos no meio ambiente	29
3.5.	Cloranfenicol (CFC)	31
3.6.	Tratamentos convencionais de água e esgoto	33
3.7.	Processos de Oxidação Avançada (POAs)	35
3.8.	Fotocatálise heterogênea	39
3.8.1.	<i>Dióxido de titânio (TiO₂)</i>	43
3.8.2.	<i>Parâmetros operacionais que influenciam na eficiência da fotocatalise heterogênea</i>	47
3.8.2.1.	<i>Efeito da concentração de substrato</i>	47
3.8.2.2.	<i>Efeito da concentração do fotocatalisador</i>	48
3.8.2.3.	<i>Efeito da fonte luminosa</i>	49
3.8.2.4.	<i>Efeito da temperatura</i>	49
3.8.2.5.	<i>Efeito do pH</i>	50
3.8.2.6.	<i>Efeito de agentes oxidantes adicionais</i>	51
3.8.2.7.	<i>Efeito da matriz</i>	52
3.9.	Trabalhos na literatura de degradação do CFC por fotocatalise heterogênea utilizando o fotocatalisador TiO₂	54
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1.	Reagentes Químicos	56
4.2.	Equipamentos e Materiais	57
4.3.	Matrizes aquosas	58
4.4.	Procedimento Experimental	59
4.4.1.	<i>Sistema operacional</i>	59
4.4.2.	<i>Experimentos de fotodegradação</i>	60

4.4.2.1.	<i>Otimização dos parâmetros operacionais</i>	60
4.5.	Análises Químicas	63
4.5.1.	<i>CFC</i>	63
4.5.2.	<i>Carbono Orgânico Dissolvido (COD)</i>	63
4.5.3.	<i>Identificação dos produtos de transformação por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência (do inglês- Ultra High Performance Liquid Chromatography)</i>	64
4.5.4.	<i>H₂O₂</i>	65
4.5.5.	<i>Análise ecotoxicológica de amostras aquosas para bactéria Vibrio fischeri</i>	66
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1.	Método cromatográfico (HPLC-DAD) para determinação do fármaco CFC	68
5.2.	Experimentos em água deionizada	70
5.2.1.	<i>Curva analítica de calibração em água deionizada</i>	70
5.2.2.	<i>Otimização dos parâmetros operacionais do processo de fotocatalise heterogênea em água deionizada</i>	72
<u>5.2.2.1.</u>	<u><i>Avaliação da concentração do fotocatalisador</i></u>	73
<u>5.2.2.2.</u>	<u><i>Avaliação do pH do meio reacional</i></u>	78
<u>5.2.2.3.</u>	<u><i>Avaliação do efeito da adição de acceptor de elétrons (H₂O₂)</i></u>	81
5.2.3.	<i>Avaliação da mineralização</i>	85
5.2.4.	<i>Identificação dos produtos de transformação para o processo de fotocatalise heterogênea por UHPLC-QTOF</i>	89
5.2.5.	<i>Avaliação da ecotoxicidade aguda para a bactéria Vibrio fischeri</i>	100
5.3.	Experimentos em matrizes aquosas (Água superficial e efluente de ETE)	103
5.3.1.	<i>Caracterização das matrizes aquosas</i>	103
5.3.2.	<i>Curva analítica de calibração do CFC para as matrizes aquosas</i>	105
5.3.3.	<i>Otimização dos parâmetros operacionais do processo de fotocatalise heterogênea para água de rio e efluente de ETE</i>	107
<u>5.3.3.1.</u>	<u><i>Avaliação da concentração de fotocatalisador</i></u>	107
<u>5.3.3.2.</u>	<u><i>Avaliação do pH do meio reacional</i></u>	116
<u>5.3.3.3.</u>	<u><i>Avaliação do efeito da adição de acceptor de elétrons (H₂O₂)</i></u>	120
5.3.4.	<i>Avaliação da mineralização e ecotoxicidade aguda para a bactéria Vibrio fischeri para os experimentos em água superficial de rio e efluente de ETE</i>	124

5.4. Comparação dos resultados obtidos para diferentes matrizes aquosas (água deionizada, água superficial de rio e efluente de ETE).....	130
6. CONCLUSÕES.....	132
7. REFERÊNCIAS.....	134

1. INTRODUÇÃO

De maneira geral, as estações de tratamento convencionais de água e esgoto são utilizadas para remoção de matéria orgânica, sólidos suspensos, organismos patogênicos e nutrientes, etc. Entretanto, recentemente, com o avanço das técnicas analíticas, vários compostos orgânicos têm sido detectados em várias matrizes aquosas, tais como águas residuais tratadas e águas naturais, na ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Estes compostos são denominados de contaminantes de interesse emergente (BERNABEU et al., 2011; LUO et al., 2014; MIRANDA, 2014; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

A detecção de contaminantes emergentes demonstra que os métodos convencionais, sendo eles principalmente tratamentos físico-químicos e processos biológicos, não são eficientes para essa variedade de espécies orgânicas (MURGOLO et al., 2017).

Mesmo que possam não apresentar uma toxicidade aguda, estas substâncias são recalcitrantes, e não se tem conhecimento de seus efeitos crônicos, ou seja, dos efeitos causados pela exposição em longo prazo. Além disto, podem ser carcinogênicos e mutagênicos, assim como causar bioacumulação e sinergismo de toxicidade na presença de outras espécies (BERNABEU et al., 2011; MIRANDA, 2014; DIAS, 2015).

Como mencionado, eles compreendem uma variedade de classes de compostos orgânicos, podendo-se citar detergentes sintéticos, pesticidas, compostos industriais, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, entre outros (DIAS, 2015; SALIMI et al., 2017).

Os compostos farmacêuticos são um grupo importante de contaminantes emergentes. Após administrados, os fármacos não são totalmente metabolizados no corpo e são excretados inalterados, juntamente com seus metabólitos. Por serem recalcitrantes, estas espécies podem passar pelas estações de tratamento de água e esgoto, e ao estar presente em água potável e águas naturais podem acarretar em riscos à saúde humana e animal (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017; SALIMI et al., 2017).

Dentre os fármacos, a presença de antibióticos em águas naturais e residuais é preocupante, uma vez que estas substâncias são capazes de promover desenvolvimento de resistência bacteriana. Bactérias resistentes a antibióticos são capazes de sobreviver e se propagar mesmo na presença de outros antibióticos, assim como pode ocorrer o enriquecimento de cepas já resistentes durante o tratamento e a transferência genética de genes resistentes a antibióticos (SALIMI et al., 2017).

O Cloranfenicol (CFC) é um antibiótico de alta eficiência, baixo custo e fácil disponibilidade, utilizado na medicina humana e veterinária desde a década de 50. Entretanto,

apesar de suas vantagens, este composto apresenta riscos à saúde humana, causando distúrbios hematológicos, como depressão da medula óssea, e outros. Por este motivo, o CFC foi proibido de ser utilizado em animais para o consumo humano e é raramente utilizado como medicamento para humanos em vários países. Todavia, há países em que tal substância ainda é legalizada, e desta forma, este fármaco acaba sendo liberado no meio ambiente. Em diferentes países, o CFC tem sido detectado em águas de rios, lagos, lençóis freáticos, de torneira e esgoto, em concentrações na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (AJIT et al., 2006; CHATZITAKIS et al., 2008; HANEKAMP; BLAST, 2015; TAHRANI et al., 2016).

Sendo assim, sabendo-se da ineficiência dos tratamentos convencionais para a remoção dos contaminantes de interesse emergentes, novas tecnologias têm sido propostas para a remoção destas espécies. Entre elas, os Processos de Oxidação Avançada (POAs) destacam-se por serem capazes de degradar compostos recalcitrantes. Tais processos baseiam-se na produção de radicais hidroxila (HO^\bullet), os quais são espécies intermediárias, de caráter oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), altamente reativo e não seletivo (CHEN et al., 2017; MURGOLO et al., 2017).

Além de apresentarem muitas vantagens, tais como serem processos limpos e que buscam a mineralização dos compostos-alvos, há diferentes meios para geração de radicais hidroxila, podendo ser produzidos pela combinação de oxidantes fortes, semicondutores e íons metálicos na presença de uma fonte de energia, como radiação UV-A ou solar (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Dentre os vários POAs, a fotocatalise heterogênea é uma técnica relevante para a degradação de contaminantes de interesse emergente, por ser muito eficiente, além de apresentar outras vantagens, tais como: baixo custo, mineralização do composto-alvo, aplicação em temperatura e pressão ambiente, entre outros. Tal processo é composto por um semicondutor e a aplicação de energia (SARATALE et al., 2014; MURGOLO et al., 2017).

É importante dizer que o fotocatalisador mais utilizado é o dióxido de titânio Degussa P-25 (TiO_2), por apresentar características fotocatalíticas superiores, assim como estabilidade e não ser tóxico. Além disso, durante a aplicação do processo, alguns parâmetros operacionais devem ser considerados, já que influenciam a eficiência de degradação do composto-alvo. Tais parâmetros são: tipo de catalisador, concentração inicial do catalisador e do contaminante, temperatura, intensidade luminosa, presença de íons inorgânicos, pH e outros (SARATALE et al., 2014; AHAMAD et al., 2016; KOU et al., 2017).

Sendo assim, sabendo-se que os tratamentos de água e esgoto são ineficientes para a remoção do antibiótico CFC de águas residuais, o objetivo deste presente trabalho é otimizar a

degradação do CFC pelo processo de fotocatalise heterogênea em diferentes matrizes aquosas (água deionizada, água superficial de rio e efluente de estação de tratamento de esgoto), avaliando a influência dos componentes da matriz.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Avaliar a degradação do antibiótico Cloranfenicol (CFC) por fotocatalise heterogênea em diferentes matrizes (água deionizada, água superficial e efluente de estação de tratamento de esgoto).

2.2. Específicos

- I. Verificar a influência dos parâmetros operacionais e determinar as melhores condições experimentais do processo de fotocatalise heterogênea (concentração de TiO_2 , pH inicial do meio, tempo de reação e efeito da adição de H_2O_2) durante a degradação do antibiótico CFC para as diferentes matrizes aquosas;
- II. Propor um mecanismo de reação pela identificação dos produtos de transformação obtidos durante o processo de degradação do CFC por fotocatalise heterogênea em água deionizada;
- III. Verificar a mineralização e o perfil da evolução da ecotoxicidade aguda em termos da bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri* durante a degradação do antibiótico CFC nas melhores condições otimizadas para as matrizes testadas sob radiação artificial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Contaminantes de interesse emergente

A qualidade da água é investigada através de alguns parâmetros, tais como: ausência de metais pesados, poluentes e microrganismos patogênicos, além da presença de nutrientes. Todavia, com o avanço das técnicas analíticas e redução significativa dos limites de detecção e quantificação de substâncias orgânicas em matrizes ambientais, pesquisas recentes têm apresentado a presença de uma grande variedade de compostos orgânicos que podem afetar a qualidade da água (MIRANDA, 2014; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). Estes compostos são denominados de contaminantes de interesse emergente, sendo definidos como compostos químicos naturais ou produzidos pelo homem, não comumente monitorados no meio ambiente, sendo detectados em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (BERNABEU et al., 2011; DE LA-CRUZ et al., 2013; DIAS, 2015; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). Os contaminantes de interesse emergente apresentam-se como um caso preocupante, uma vez que têm sido detectados em águas residuais tratadas, assim como águas superficiais e lençóis freáticos, e até mesmo em água potável (PRIETO-RODRIGUEZ et al., 2012; SALIMI et al., 2017).

O número de compostos químicos considerados contaminantes de interesse emergente é grande e continua a crescer, pois ainda são identificadas novas substâncias que são classificadas neste grupo. Portanto, a grande variedade destes compostos e o constante despejo destes em compartimentos aquáticos representam outros fatores agravante desta classe de substâncias para a qualidade das águas, uma vez que não há uma legislação que determine as concentrações para o descarte destas espécies ou mesmo para a presença destes para abastecimento público (KLAMERTH et al., 2013; DIAS, 2015; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

A frequente detecção destes compostos indica uma eficiência comprometida dos tratamentos de água e esgoto convencionais, assim como apresenta que são resistentes à degradação biológica. Além disto, os impactos negativos causados por estas substâncias ao meio ambiente ainda não são totalmente conhecidos, porém, é relatado que tais compostos podem bioacumular em organismos vivos, serem carcinogênicos e mutagênicos, entre outros efeitos (DIAS, 2015; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017; SALIMI et al., 2017).

Dentre os tipos de contaminantes de interesse emergente, podem ser citados fármacos e produtos de higiene pessoal, compostos desreguladores endócrinos, retardantes de chamas,

pesticidas, aditivos artificiais, detergentes sintéticos, compostos industriais, entre outros (DIAS, 2015; SALIMI et al., 2017).

Fármacos são amplamente consumidos pela sociedade moderna, entretanto, quando presentes em compartimentos aquáticos, gerando exposição constante mesmo a baixas concentrações, estes compostos apresentam grandes riscos à saúde humana e dos animais (BUENO et al., 2012; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

3.2. Fármacos

A palavra fármaco é derivada do termo grego *phárn*, o qual pode significar remédio assim como veneno. Fármaco, ou insumo farmacêutico ativo, é uma denominação genérica para espécies químicas ativas com propriedades farmacológicas que são principalmente produzidas a partir de compostos orgânicos, tanto naturais como sintetizados, com o intuito de serem utilizados na medicina humana e veterinária, uma vez que possuem propriedades medicamentosas e são os responsáveis pelo efeito terapêutico. A palavra medicamento, por sua vez, define a forma farmacêutica acabada, a qual contém o fármaco. Podem ser utilizados para o diagnóstico, tratamento, alívio, assim como para prevenção de doenças, de maneira a explorar ou modificar estados patológicos e sistemas fisiológicos, garantindo a melhoria da qualidade de vida (BASTOS, 2012; MENDES, 2013; SALIMI et al., 2017, ANVISA, 2017).

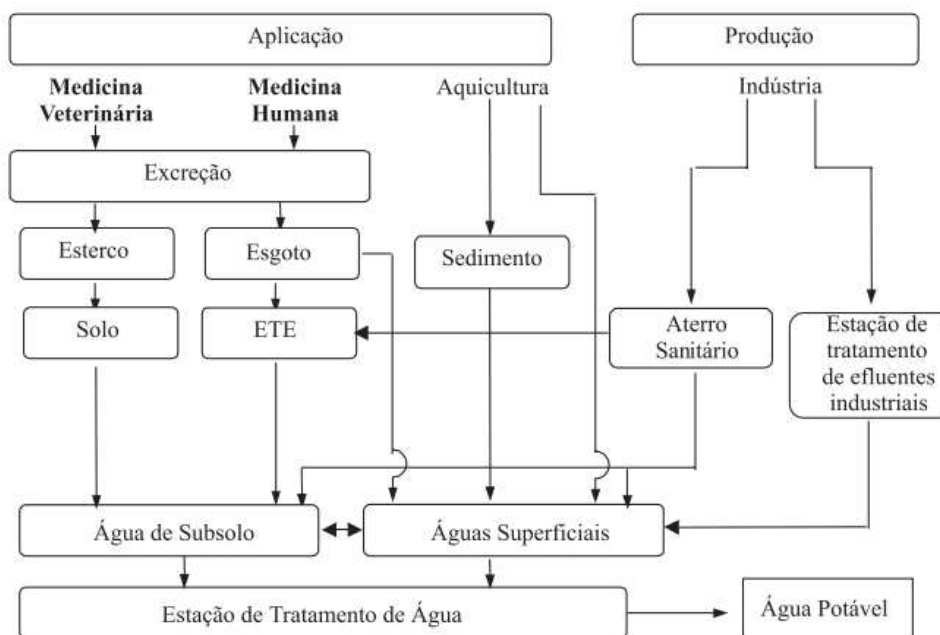
De acordo com um relatório divulgado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), foram comercializadas 4,5 bilhões de embalagens de medicamentos no Brasil durante o ano de 2016. Vale ressaltar que os medicamentos biológicos apresentaram o maior crescimento em relação à quantidade de embalagens comercializadas e faturamento entre os anos de 2015 e 2016. Além disso, os medicamentos mais comercializados em 2016 foram àqueles destinados ao tratamento do sistema cardiovascular e os medicamentos que obtiveram maior faturamento são aqueles que atuam sobre o sistema nervoso (ANVISA, 2017). O consumo de fármacos é um parâmetro variável de país para país, ou até mesmo entre estados, uma vez que pode haver diferentes doenças em prevalência, assim como diferentes práticas médicas e até mesmo o próprio mercado de medicamentos (MIRANDA, 2014).

A presença de fármacos em compartimentos aquáticos começou a ser observada desde 1970, e, até então, tais espécies não eram consideradas potencialmente tóxicas ao meio ambiente. Como mencionado, ainda não há uma legislação contendo limites ambientais estabelecidos e as agências de saúde não consideram as questões ambientais. Desta forma, as concentrações encontradas de fármacos em ambientes aquáticos são variadas e dependem de

vários fatores: padrão de consumo pela população, havendo distinção dos efluentes em termos dos contaminantes entre países e até mesmo regiões de um próprio estado; taxa de remoção destes compostos pelos tratamentos de esgoto convencionais, sendo que a incompleta eliminação destas espécies nas estações de tratamento de esgoto (ETE) corresponde de 70 a 80% das causas de fármacos ocorrerem em ecossistemas; os tipos de efluente em que se encontram; assim como a sazonalidade (BASTOS, 2012; PATROLECCO; CAPRI; ADEMOLLO, 2015).

Existem diversas formas nas quais os fármacos e seus metabólitos podem ser liberados no meio ambiente, atingindo solo, assim como recursos hídricos (MIRANDA, 2014; PATROLECCO; CAPRI; ADEMOLLO, 2015). Tais vias de introdução destas espécies no meio ambiente são apresentadas na Figura 1.

Figura 1- Vias de introdução de fármacos e metabólitos no meio ambiente.



Fonte: BILA; DEZOTTI, 2003.

A partir da Figura 1, tem-se que tais compostos podem entrar no ciclo aquático através de excreção humana e animal. Vale ressaltar que é comum serem administrados medicamentos que não são totalmente metabolizados no corpo, e, portanto, parte da substância é excretada inalterada juntamente com os metabólitos. A taxa de excreção em sua forma inalterada depende do fármaco, assim como da dosagem administrada e do próprio organismo do indivíduo que recebe o tratamento. Entretanto, sabe-se que entre 40 e 90% da dose administrada é excretada na forma inalterada bioativa. A eliminação inadequada de

medicamentos expirados e utilizados também é uma das maneiras de contaminação do meio ambiente por tais espécies, assim como a ineficiência dos tratamentos de água e esgoto convencionais para a remoção destas substâncias e o descarte de efluentes hospitalares e industrial. Os efluentes hospitalares também consistem em uma das vias de lançamento de fármacos no meio ambiente, pois nestes há concentrações de drogas individuais acima de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Já os efluentes industriais provenientes da atividade farmacêutica são caracterizados por uma fração orgânica biodegradável e presença de compostos refratários, ou seja, de difícil biodegradação, não sendo removidos por tratamentos biológicos convencionais. Além disto, tais efluentes possuem características distintas e quantidades variadas de compostos, uma vez que há diferentes processos dentro da indústria (fermentação, síntese química, extração e formulação) que geram diferentes tipos de resíduos (MELO et al., 2009; BASTOS, 2012; MIRANDA, 2014; PATROLECCO; CAPRI; ADEMOLLO, 2015; SALIMI et al., 2017).

É importante ressaltar que os fármacos apresentam uma resistência a transformações biológicas/ bioquímicas, uma vez que são detectados no meio ambiente na sua forma inalterada mesmo após passar por vários processos metabólicos, sistema digestivo animal e até mesmo tratamento convencional de água e esgoto. Por tal característica, os fármacos representam uma importante classe de contaminantes de interesse emergente (MIRANDA, 2014).

Quando em compartimentos aquáticos, os fármacos podem ser transportados ou transferidos, assim como sofrerem alguns processos de transformação. Dentre os vários processos de transporte e transformação, pode-se citar a sorção, hidrólise, degradação biológica, reações redox, fotólise, volatilização, precipitação e dissolução. É importante dizer que tais processos ocorrem dependendo das propriedades apresentadas pelo fármaco. Portanto, diferentes fármacos demonstram diferentes formas de se apresentar e persistir em recursos hídricos e em outros meios, como solo (MELO et al., 2009; MIRANDA, 2014).

A estrutura molecular do contaminante é uma das propriedades que define o destino desta espécie no ambiente. O tamanho molecular, carga, presença de ligações de hidrogênio, coordenação são fatores estruturais importantes que definem as propriedades físico-químicas das espécies, e também, seu destino no meio ambiente. Dentre as propriedades físico-químicas, cita-se a polaridade, solubilidade, constante de ionização (pK_a), volatilidade e persistência (MELO et al., 2009; MIRANDA, 2014).

A polaridade é determinada pela presença de alguns elementos químicos e grupos funcionais na estrutura molecular de uma substância. É importante dizer que a polaridade e a solubilidade do fármaco em água estão extremamente interligadas, uma vez que, um fármaco

com uma característica mais polar será mais solúvel em água, logo, não tem tendência a ficar adsorvido na matéria orgânica. O parâmetro para se estimar a hidrofobicidade de um composto orgânico, ou seja, a afinidade da substância permanecer em solução ou interagir com a matéria orgânica é o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), sendo obtido pela razão entre a concentração do composto presente em octanol (representando a matéria orgânica) e a concentração do mesmo composto em água no equilíbrio em uma temperatura constante. Este parâmetro é utilizado para estimar o destino de inúmeros contaminantes no meio ambiente, sendo que quanto mais hidrofóbico o composto, menos solúvel será em água e mais adsorvido aos meios sólidos e partículas em suspensão estará (SODRÉ et al., 2007; BASTOS, 2012; MIRANDA, 2014).

Outros fatores também estão relacionados à solubilidade de um composto em água, sendo eles: temperatura, força iônica do meio, pH, teor de matéria orgânica dissolvida, entre outros. A tendência de ionização de um fármaco (de acordo com o valor de pK_a) também afeta a solubilidade de um composto em água, isto pois, espécies iônicas são mais solúveis em água (MIRANDA, 2014).

A persistência dos fármacos no meio ambiente também é uma propriedade significativa, pois demonstra a capacidade de permanência destas espécies de forma ativa, sendo medida pelo tempo de meia-vida. O tempo de meia-vida, representado por $t_{1/2}$, é aquele necessário para que a concentração da espécie seja reduzida em 50%. Vale ressaltar que o tempo de meia-vida também é dependente das condições ambientais, e, portanto, existem diversos valores de tempo de meia-vida para um mesmo poluente na literatura. Embora haja limitantes para a persistência dos fármacos em ambientes aquáticos, há um constante aporte destas espécies, tornando-as pseudo-persistentes (PEREIRA, 2007; MELO et al., 2009; MIRANDA, 2014).

O elevado consumo mundial de medicamentos juntamente com as propriedades físico-químicas apresentadas pelos insumos farmacêuticos ativos faz esta classe de compostos a mais preocupante a nível ambiental dentre os poluentes de interesse emergente. Além disto, o termo fármaco é utilizado de uma maneira ampla, e inclui usualmente vários tipos de compostos, como analgésicos, anti-inflamatórios, hormônios, reguladores lipídicos, β -bloqueadores, drogas anti-epiléticas, antibióticos, entre outros (MIRANDA, 2014; TIWARI et al., 2017; YANG et al., 2017).

É importante reafirmar que a maioria dos insumos farmacêuticos ativos é considerada contaminante de interesse emergente. Sendo assim, deve haver uma maior preocupação

ambiental para tais compostos devido às suas características bioacumulativas, persistentes e tóxicas (KLATTE; SCHAEFER; HEMPEL, 2017).

Alguns grupos de fármacos residuais merecem uma maior atenção, dentre eles pode-se citar os hormônios e os antibióticos (MENDES, 2013).

3.3. Antibióticos

De acordo com Selman A. Waksman em 1947, antibióticos podem ser definidos como substâncias químicas naturais produzidas por microrganismos, as quais possuem a capacidade de inibir o crescimento e até mesmo eliminar bactérias e outros microrganismos. A palavra antibiótico derivou-se do francês, *antibiose*, sendo utilizada para descrever os efeitos antagonistas entre microrganismos. Desta forma, pode-se dizer que antibióticos são “substâncias biológicas” antes de serem aplicadas como compostos terapêuticos (ROLAIN; BAQUERO, 2016).

Os antibióticos são a maior categoria de fármacos utilizados na medicina humana e veterinária. São utilizados para protegerem humanos e animais de doenças e infecções causadas por bactérias. Além disso, na veterinária também são aplicados para crescimento na produção de gado, produção avícola e criação de porcos, assim como aditivos de alimento de peixe na aquicultura (BASTOS, 2012; MENDES, 2013; YANG et al., 2017).

Desde a última década, o consumo global de antibióticos aumentou mais de 30%. É previsto que este consumo será maior nos próximos anos, além disto, prevê-se que em 2030 os cinco maiores consumidores de agentes antimicrobianos serão Estados Unidos da América, México, Brasil, China e Índia (VAN BOECKEL et al., 2015; KLATTE; SCHAEFER; HEMPEL, 2017; YANG et al., 2017).

Na década de 1930, a descoberta de agentes antimicrobianos para o tratamento de doenças infecciosas foi um grande marco para a história da medicina. A utilização de penicilina para o tratamento de pneumonia, cloranfenicol para febre tifóide, tetraciclina para bruceloses, dentre outros, mostrava a grande eficiência destes fármacos. Pouca atenção era dada aos efeitos adversos, visto que podem gerar um grande impacto ambiental por apresentarem atividade biológica específica, além de outros efeitos toxicológicos (MENDES, 2013; ROLAIN; BAQUERO, 2016).

Sem o conhecimento de possíveis efeitos tóxicos desta classe de medicamentos, os antibióticos foram usados de maneira indiscriminada. Tal fato pode ser explicado pela ansiedade pela cura de doenças, assim como pela acessibilidade fácil e barata dessas drogas.

Estes associados à dificuldade de acesso de parte da sociedade aos serviços públicos de saúde e a falta de informação a respeito de medicamentos levou a um elevado consumo destas substâncias, até mesmo sem prescrição médica (SCARCELA et al., 2011; MENDES, 2013; ROLAIN; BAQUERO, 2016).

3.4. Efeitos toxicológicos de fármacos no meio ambiente

Ainda sendo detectados em concentrações a nível traço (entre $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}), os fármacos podem provocar efeitos adversos significativos, pois mesmo que são fabricados para agir em órgãos e rotas metabólicas específicos de alguns organismos vivos, podem demonstrar efeitos e modos de ação não específicos quando liberados no meio ambiente. Desta forma, uma vez liberados no meio ambiente, os insumos farmacêuticos ativos podem afetar organismos não-alvo, como por exemplo, desencadear efeitos fármaco-dinâmicos em organismos aquáticos e terrestres com receptores enzimáticos compatíveis (BILA; DEZOTTI, 2003; MELO et al. 2009; BASTOS, 2012; KLATTE; SCHAEFER; HEMPEL, 2017).

É importante dizer que os efeitos adversos provenientes de fármacos no ambiente podem afetar qualquer nível da hierarquia biológica, ou seja, célula, órgão, organismo, população e até mesmo ecossistema. Portanto, a presença desses compostos compromete não apenas a qualidade dos recursos hídricos, como também o equilíbrio de ecossistemas. Não há muitas informações sobre o destino, comportamentos destas espécies em compartimentos aquáticos. Além disto, mesmo havendo medicamentos nos quais foram efetuados testes ecotoxicológicos, e que apresentem baixa toxicidade aguda (referente à medida em curto prazo de exposição) para organismos aquáticos, nada foi feito com testes de toxicidade em longo prazo de exposição (toxicidade crônica). Vale ressaltar que os testes de toxicidade são feitos geralmente com organismos específicos, normalmente microrganismos, de modo a medir a taxa de mortalidade destes organismos quando expostos a um composto-alvo por um curto período. Para uma melhor avaliação dos efeitos toxicológicos de determinados compostos em seres humanos, tais testes deveriam ser realizados em organismos vertebrados (BILA; DEZOTTI, 2003; MELO et al., 2009; MIRANDA, 2014).

É importante salientar que efeitos de toxicidade aguda para fármacos foram observados somente quando os organismos testados foram expostos a concentrações superiores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$, entretanto, como os organismos aquáticos são expostos a baixas concentrações destes contaminantes de forma contínua, efeitos crônicos são mais prováveis (MELO et al., 2009).

Outro fator de risco a saúde que não se possui muitas informações é o processo de bioacumulação em organismos e de biomagnificação em cadeias alimentares. Assim, mesmo que algum contaminante emergente apresente baixo risco à saúde humana devido à concentração em que se encontra no meio, os efeitos de bioacumulação e biomagnificação são preocupantes (SODRÉ et al., 2007; MIRANDA, 2014; YANG et al., 2017).

Com relação aos fármacos no meio ambiente, dois efeitos são os mais discutidos, sendo eles: a perturbação no sistema endócrino por compostos químicos como os estrogênios e o desenvolvimento de resistência bacteriana aos antibióticos (BILA; DEZOTTI, 2003; BASTOS, 2012).

Os compostos químicos causadores de perturbações no sistema endócrino são denominados de desreguladores endócrinos ou interferentes endócrinos, sendo estas substâncias químicas capazes de interferir no sistema endócrino de espécies de animais, incluindo o ser humano. Dentre este grupo de compostos estão os estrogênios naturais e contraceptivos. De acordo com a União Européia, tais substâncias podem danificar diretamente um órgão endócrino ou alterar sua função, interagir com um receptor de hormônio ou alterar o metabolismo de um hormônio em um órgão endócrino. Tais interferências podem causar câncer, prejudicando os sistemas reprodutivos e gerando efeitos adversos (BILA; DEZOTTI, 2007; GHISELLI; JARDIM, 2007; BASTOS, 2012).

Os peixes são um dos grupos de organismos mais estudados ao se avaliar os efeitos de desreguladores endócrinos. Em estudos laboratoriais, observou-se que a exposição prolongada a medicamentos mesmo em baixas concentrações pode afetar nos traços de espécies aquáticas assim como em seu comportamento (BASTOS, 2012; TIWARI et al., 2017; YANG et al., 2017). Por exemplo, a exposição à dutasterida causa redução na fecundidade de peixes, assim como afeta as funções sexuais de peixes machos e fêmeas (MARGIOTTA-CASALUCI et al., 2013). Pode-se citar também a feminização de peixes machos devido à presença de estrogênio em compartimentos aquáticos (GROSS-SOROKIN et al., 2006); assim como o alargamento dos fígados de peixes também expostos a poluentes estrogênicos (GUNNARSSON et al., 2009).

Já os antibióticos são amplamente discutidos na literatura por possuírem elevado potencial de seleção artificial de bactérias resistentes e serem utilizados em grande quantidade. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), o desenvolvimento de bactérias com alta resistência a antibióticos é uma das maiores ameaças para a saúde global. Tais bactérias adquirem resistência aos fármacos ao mudar seu material genético, sendo então,

capazes de sobreviver e se propagar na presença de antibióticos (BASTOS, 2012; MENDES, 2013; SALIMI et al., 2017).

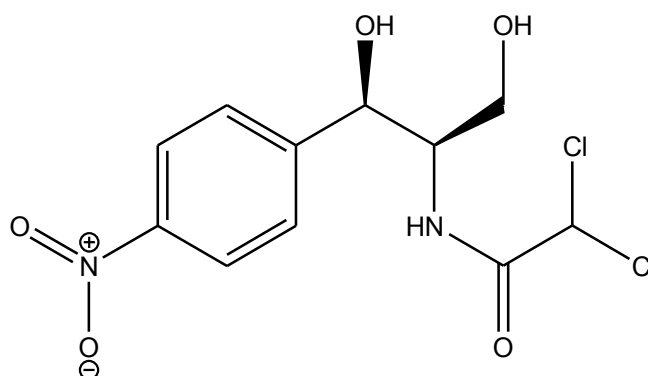
É importante salientar que é relatado em estudos que o desenvolvimento de resistência bacteriana é favorecido pela exposição a baixas concentrações de compostos antibióticos. Portanto, sabendo-se que os contaminantes emergentes se encontram em baixas concentrações e são pseudo-persistentes no ambiente, o desenvolvimento de resistência bacteriana apresenta-se como um grande risco (BILA; DEZOTTI, 2003; BASTOS, 2012; MENDES, 2013).

Além dos efeitos mencionados, vale dizer que os organismos aquáticos são expostos a uma grande variedade de compostos químicos simultaneamente, o que pode gerar efeitos adicionais ou até mesmo sinérgicos a estes indivíduos (MELO et al., 2009).

3.5. Cloranfenicol (CFC)

O Cloranfenicol (2,2-dicloro-N-((1R, 2R)-1,3-diidroxil-1-(4-nitrofenil) propan-2-il) acetamida), Figura 2, é um produto natural, como a maioria dos antibióticos. Este composto é um antibiótico eficiente para o tratamento de um amplo espectro bacteriano, exibindo atividade contra bactérias gram-positivas e gram-negativas, assim como para outros grupos de microrganismos. Tal antibiótico exerce seu mecanismo de ação através da inibição de síntese protéica em microrganismos, sendo efetivo para o tratamento de várias doenças infecciosas. Vale ressaltar que apenas um de seus estereoisômeros, o qual é encontrado na natureza, apresenta atividade biológica. Sua alta eficiência, baixo custo e fácil disponibilidade foram fatores que contribuíram para o seu uso extenso na medicina humana e veterinária no mundo inteiro desde 1950 (AJIT et al., 2006; CHATZITAKIS et al., 2008; HANEKAMP; BAST, 2015; DINOS et al., 2016; TAHRANI et al., 2016; IVESIÉ et al., 2017).

Figura 2- Fórmula estrutural do CFC ($C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$, $MM= 323 \text{ g mol}^{-1}$).



Este antibiótico é produzido pela bactéria *Streptomyces venezuelae*, uma bactéria filamentosa pertencente à família *Streptomycetaceae*, a qual é responsável por dois terços dos antibióticos terapêuticos importantes. Sendo o primeiro antibiótico produzido em massa, o CFC foi amplamente utilizado na medicina humana, para o tratamento da febre tifóide, e também na medicina veterinária (HANEKAMP; BLAST, 2015).

Apesar da sua eficiência, descobriu-se que o uso de CFC pode causar distúrbios hematológicos, tais como anemia aplásica e depressão da medula óssea. Vale ressaltar que a ocorrência de tais doenças é independente da dose administrada deste antibiótico. A aplasia medular é uma doença na qual a medula óssea não produz suficientemente as células do sangue (hemácias e leucócitos). Tem-se que casos irreversíveis e fatais de aplasia medular, causados provavelmente por metabólitos contendo nitrobenzeno do CFC que agem no ácido desoxirribonucléico (DNA), que são raros. Entretanto, casos leves e reversíveis de supressão da medula óssea foram relatados mais frequentemente, e causados devido à inibição da síntese proteica mitocondrial. Além disso, o tratamento com CFC por longos períodos também pode causar pan-mielopatia irreversível, a qual é letal e pode estar associada também a defeitos genéticos. Em neonatais e bebês com capacidades renais insuficientes para eliminar drogas, a acumulação dos metabólitos de CFC pode causar a síndrome cinzenta, uma doença caracterizada por hipotermia, cianose, hipotensão, problemas cardiovasculares, coloração acinzentada da pele e vômito (HANEKAMP; BLAST, 2015; DINOS et al., 2016).

Outro fator de risco é a falta de dados sobre a carcinogenicidade genotóxica do CFC em humanos expostos a doses terapêuticas. De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC), este composto é classificado como possivelmente carcinogênico em humanos (IARC, 1997; HANEKAMP; BLAST, 2015).

Devido a estes vários efeitos adversos, o CFC foi proibido de ser utilizado em animais para o consumo humano e raramente utilizado como medicamento para humanos em vários países, incluindo Austrália, China, Japão, Estados Unidos, Canadá. Entretanto, há países em que tal substância ainda é legalizada como o Brasil, e outros nos quais este antibiótico é utilizado de forma ilegal (ANDRADE et al., 2006; CHATZITAKIS et al., 2008; LOFRANO et al., 2016; TAHRANI et al., 2016).

No Brasil, o leite é o produto com maior incidência de detecção de CFC. Guidi e colaboradores (2012) detectaram o antibiótico em questão em 41% das amostras de leites analisadas, em concentrações entre 0,10 a 13,9 $\mu\text{g Kg}^{-1}$. Vale ressaltar que ele foi detectado em nível traço em peixes, visto que é utilizada na aquicultura (GUIDI et al., 2015).

Além disso, este composto também acaba sendo liberado para o meio ambiente. Sabendo que o CFC é um composto refratário, ou seja, resistente aos tratamentos convencionais de água e esgoto, as ETE são a principal forma de liberação desta espécie no ambiente. Em diferentes países, o CFC tem sido detectado em águas de rios, lagos, lençóis freáticos, de torneira e esgoto, em concentrações na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (HANEKAMP; BLAST, 2015; MITCHELL et al., 2015; LOFRANO et al., 2016; ZHANG et al., 2018).

Na Alemanha, Hirsch e colaboradores (1999), detectaram $0,56 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ de CFC em efluente de estação de tratamento de esgoto e em água superficial, respectivamente. Na Suíça, menores concentrações de CFC foram detectadas (entre $0,01$ e $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$) em águas superficiais (ALDER et al., 2001; WATKINSON et al., 2009). Peng e colaboradores (2006) detectaram CFC em duas ETE, sendo obtidos valores entre $1,73$ e $7,91 \mu\text{g L}^{-1}$. Há outros estudos que relatam a detecção de CFC em águas superficiais e esgoto na China. Xu e colaboradores (2007) determinaram concentrações acima de 266ng L^{-1} do composto no Rio das Pérolas. Zhou e colaboradores (2013) também detectaram CFC em duas estações de tratamento de esgoto, entretanto, as concentrações encontradas foram baixas ($0,022$ e $0,0058 \mu\text{g L}^{-1}$). López-Serna e colaboradores (2013) não detectaram o antibiótico em lençóis freáticos da Espanha. Ivesié e colaboradores (2017) também não detectaram CFC em águas superficiais na Croácia. Tahrani e colaboradores (2016) também detectaram CFC em águas superficiais e de esgoto na Tunísia, sendo que a cidade de Hergla foi a que apresentou maior concentração detectada ($15,6 \mu\text{g L}^{-1}$) em água marinha.

Tais trabalhos demonstram que os tratamentos convencionais de água e esgoto não são eficientes para a remoção de CFC, como já havia sido mencionado.

3.6. Tratamentos convencionais de água e esgoto

Sabe-se que o saneamento básico, o qual se constitui da coleta e tratamento adequado de esgoto, é extremamente importante para garantir a salubridade da população. O esgoto, assim como a água utilizada pela população brasileira é tratado por métodos convencionais. Tais métodos são formados por operações unitárias, as quais quando aplicadas visam à remoção de poluentes e microrganismos, e podem ser divididos em métodos físicos, químicos e biológicos (PINHO et al., 2017; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Além disto, podem ser classificados em tratamento primário e secundário. Os tratamentos primários são predominantemente métodos físico-químicos, como por exemplo, a sedimentação, utilizados

para a remoção de sólidos e parte da matéria orgânica. Já os tratamentos secundários são processos biológicos (PINHO et al., 2017; YANG et al., 2017).

Os processos físicos removem as espécies indesejadas através de transferência de fase. Adsorção, filtração, decantação e flotação são exemplos de tratamentos físicos. É importante dizer que tais métodos não promovem a degradação do contaminante, entretanto, podem ser aplicados como pré ou pós-tratamento de efluentes (MELO et al., 2009; FABRIS; MARMENTINI JUNIOR, 2013).

Já os métodos químicos envolvem a utilização de reagentes químicos para reagirem com os compostos-alvo e gerarem substâncias menos prejudiciais. Com o intuito de oxidar a matéria orgânica e os poluentes, são utilizados oxidantes fortes, tais como permanganato (MnO_4^-) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), enquanto que o gás cloro (Cl_2) e dióxido de cloro (ClO_2) são utilizados também para desinfecção. Todavia, os métodos químicos não promovem a total mineralização de contaminantes orgânicos, ou seja, a total conversão destes compostos em dióxido de carbono (CO_2), água e íons. Uma de suas desvantagens é que os produtos de degradação formados podem apresentar maior toxicidade do que o composto inicial, principalmente ao ser utilizado gás cloro, o qual propicia a formação de organohalogenados (MELO et al., 2009; BASTOS, 2012; FABRIS; MARMENTINI JUNIOR, 2013).

As estações de tratamento convencionais de efluente são projetadas para eliminar poluentes orgânicos solúveis, sólidos suspensos, assim como material floculado, de forma eficiente. Entretanto, elas não foram estruturadas para eliminar contaminantes de interesse emergente, como os antibióticos. Desta forma, efluentes tratados contendo estes contaminantes são constantemente descartados em corpos hídricos ou reciclados para irrigação (LUO et al., 2014; TIWARI et al., 2017; WU et al., 2016).

Papageorgiou e colaboradores (2016) notaram que a eficiência de remoção de fármacos por uma estação de tratamento em Volos na Grécia depende do composto, sendo satisfatória para alguns compostos (paracetamol e ácido salicílico) e, totalmente ineficaz para outros, tais como: ciprofloxacino, metoprolol e sinvastatina.

A remoção dos antibióticos também foi baixa por processos convencionais em uma ETE na Itália, variando de menos que 5% para a eritromicina até 63% para claritromicina, sendo concluído que as ETE são uma importante via para introdução destes compostos no meio ambiente (ZUCCATO et al., 2010).

Sendo assim, é necessária a aplicação de novas tecnologias de tratamento de efluente, de forma a se atingir uma maior qualidade da água. Uma estratégia promissora é a implementação de tecnologias emergentes aos processos das ETE, como foi recentemente

implantado na Suíça. Dentre elas pode-se citar: biorreatores com membrana, adsorção em carvão ativado e os Processos de Oxidação Avançada (POAs), as quais são capazes de degradar de forma eficiente compostos persistentes, tais como os contaminantes emergentes (ZANELLA et al., 2010; BASTOS, 2012; SUDHAKARAN; MAENG; AMY, 2013; BARBOSA et al., 2016).

3.7. Processos de Oxidação Avançada (POAs)

Dentre estas tecnologias emergentes, os Processos de Oxidação Avançada (POAs) têm se destacado, devido a sua capacidade de atuar de maneira eficiente para vários compostos orgânicos, reduzindo os impactos ambientais (MELO et al., 2009; DE ARAÚJO et al., 2016).

Além disto, os POAs são aplicáveis para compostos orgânicos recalcitrantes, ou seja, para espécies de difícil degradação química e biológica, e requerem menor quantidade de energia para operar do que os processos envolvendo oxidação direta (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Outras vantagens destes processos são:

- Serem “ecologicamente amigáveis”, ou seja, limpos e podem ser utilizados para degradar substâncias adsorvidas em uma matriz sólida, assim como presentes em fase aquosa ou em fase gasosa;
- Possibilidade de aplicação em temperatura ambiente e pressão atmosférica, minimizando custos;
- Mineralização do poluente e não somente transferência de fase, sendo esta a principal vantagem em relação aos métodos convencionais;
- Transformação de compostos refratários em produtos biodegradáveis;
- Possibilidade de serem utilizados com outros tratamentos, como pré ou pós-tratamento;
- Serem altamente oxidantes e com elevada cinética de reação;
- Melhorar qualidades organolépticas da água tratada;
- Gerarem menores custos;
- Possibilidade de tratamento *in situ* (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CHENG et al., 2016).

Os POAs são caracterizados por envolverem reações de degradação com radicais hidroxila (HO^\bullet), os quais são espécies intermediárias não seletivas capazes de mineralizar compostos orgânicos, isto é, transformá-los em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, uma vez que este radical é extremamente reativo. O radical hidroxila apresenta o segundo maior potencial padrão de redução igual a +2,8 V (Equação 1), menor apenas do que o flúor de valor +3,03 V, ou seja, é uma espécie altamente oxidante, reagindo com moléculas orgânicas com constantes cinéticas geralmente na ordem de 10^6 - 10^9 $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; NOGUEIRA et al., 2007; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CHENG et al., 2016).



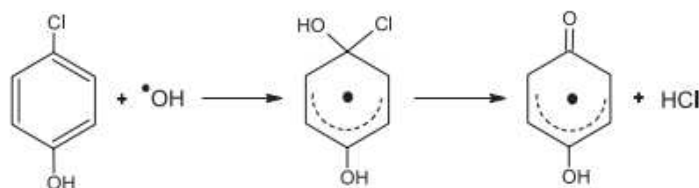
Estas espécies intermediárias podem reagir com compostos orgânicos de diferentes maneiras dependendo da estrutura molecular da substância-alvo, tais como: abstração de hidrogênio, adição eletrofílica e transferências de elétrons (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009).

A abstração de hidrogênio do composto-alvo forma radicais orgânicos (Equação 2), e é característica para hidrocarbonetos alifáticos. Estes radicais orgânicos gerados podem se ligar rapidamente ao oxigênio molecular, produzindo assim radicais peróxidos que iniciam reações oxidativas em cadeia, levando a mineralização do substrato orgânico (Equação 3) (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009).



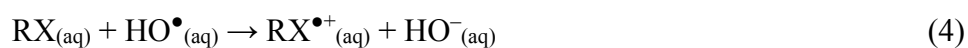
A geração de radicais orgânicos em compostos aromáticos e insaturados, ou seja, que possuem ligação π , também ocorre, todavia, está é preferencialmente por adição eletrofílica (Figura 3) (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009).

Figura 3- Exemplo de reação de radical hidroxila por adição eletrofílica em composto aromático.



Fonte: NOGUEIRA et al., 2007.

Por fim, a transferência de elétrons é também outro tipo de reação que pode ocorrer entre composto-alvo e radical hidroxila (Equação 4). Entretanto, essa reação ocorre quando as outras duas formas de reação já anunciadas forem desfavorecidas, por exemplo, em compostos halogenados ou com alto grau de impedimento estérico (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009).



É importante dizer que existe uma versatilidade dos POAs devido à possibilidade de diferentes formas de geração de radicais hidroxila, os quais podem ser produzidos através da combinação de oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), ou íons metálicos na presença de irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; NOGUEIRA et al., 2007). Alguns dos principais processos de oxidação avançada são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Principais Processos de Oxidação Avançada.

	Com irradiação
	O ₃ /UV (Método Fotoquímico)
	H ₂ O ₂ /UV (Método Fotoquímico)
	Feixe de elétrons (Método Fotoquímico)
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV- Processo Foto-Fenton (Método Fotoquímico)
	Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV- Processo Foto- Fenton-like (Método Fotoquímico)
SISTEMAS HOMOGÊNEOS	Ultrassom (US) (Método Sonoquímico)
	H ₂ O ₂ /US (Método Sonoquímico)
	UV/US (Método Foto e Sonoquímico)
	Sem irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂ (Método Químico)
	O ₃ /OH ⁻ (Método Químico)
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ -Processo Fenton (Método Químico)
	Com irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV (Método Fotoquímico)
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV (Método Fotoquímico)
	Sem irradiação
	Eletro-Fenton (Método Eletroquímico)

Fonte: Adaptado de TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

Como mostra a Tabela 1, os POAs são classificados de acordo com a fase reacional utilizada para a geração de radicais HO[•] em sistemas homogêneos ou heterogêneos. Nos sistemas heterogêneos catalisadores sólidos são usados, como, por exemplo, os dois semicondutores citados previamente (dióxido de titânio - TiO₂ e óxido de zinco - ZnO), enquanto que os demais sistemas são denominados de homogêneos. Dentro destas classes ainda há uma subdivisão em processos com irradiação ultravioleta ou sem irradiação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Também podem ser classificados de acordo com o método utilizado para a geração de radicais hidroxila. Estas categorias são: método químico, eletroquímico, sono-químico e fotoquímico. A combinação de dois processos de oxidação avançada é também viável, uma vez que gera melhora de eficiência devido aos efeitos de sinergia envolvidos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; DE ARAÚJO et al., 2016).

3.8. Fotocatálise heterogênea

Dentre os vários POAs, a fotocatálise heterogênea apresenta-se como uma técnica relevante para a degradação de contaminantes de interesse emergente contidos em efluentes, águas superficiais ou até mesmo na fase gasosa. Vale ressaltar que suas aplicações têm sido expandidas durante os últimos anos, já que além de ser utilizado para degradação de compostos, este processo também é estudado como base para tecnologias de células que estocam energia solar, assim como para síntese de compostos orgânicos. Outro fator para seu destaque é ser considerada mais “ecologicamente correta” do que os outros métodos de tratamento químico, uma vez que não são adicionados reagentes químicos durante este processo. Além disso, a fotocatálise heterogênea é muito eficiente, sendo capaz de reagir com compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos, de forma a degradá-los completamente ou formar subprodutos com maior biodegradabilidade, podendo também ser aplicada para desinfecção, já que também demonstra eficiência em eliminar microrganismos, sem gerar subprodutos de desinfecção tóxicos (AHMAD et al., 2016; KAUR; UMAR; KANSAL, 2016; LEE; PALANIANDI; DAHLAN, 2017).

Como mencionado, o processo fotocatalítico de degradação têm ganhado destaque para o tratamento de efluente. Isto se deve as vantagens do processo, sendo elas: alta eficiência de mineralização, baixo custo, utilização de temperatura e pressão ambiente, assim como ser um processo “ecologicamente correto” (SARATALE et al., 2014; MURGOLO et al., 2017). A utilização de fotoxidação catalítica para tratamento de efluentes ainda é pouco implementada em estações de tratamento, porém, já são existentes. Pode-se citar a Plataforma Solar de Almería na Espanha, em escala piloto, assim como algumas estações experimentais na Alemanha e nos Estados Unidos. A indústria Volkswagen, em Wolfsburg, na Alemanha, também deve ser mencionada, uma vez que instalou uma planta piloto para pós-tratamento fotocatalítico de um efluente já tratado biologicamente (FERREIRA, 2005).

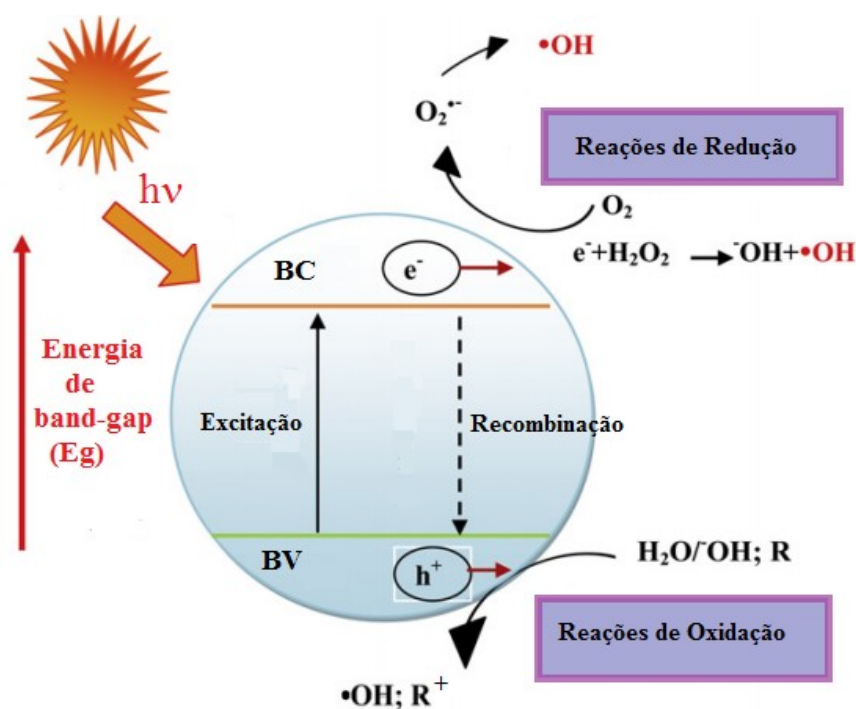
Um sistema fotocatalítico é composto por dois componentes principais, um fotocatalisador, sendo utilizado semicondutores, e uma fonte de radiação (SARATALE et al., 2014).

Semicondutores são compostos que possuem uma banda de energia, na qual a banda de condução (BC) está separada da banda de valência (BV) por uma energia de band-gap (E_g). Geralmente, os semicondutores utilizados no processo de fotocátalise heterogênea são óxidos de metais de transição, tais como Fe_2O_3 , ZnO , ZnS , CdS , TiO_2 , entre outros (MONTAGNER; PASCHOALINO; JARDIM, 2005; GAO et al., 2017).

O semicondutor mais utilizado para este processo é o dióxido de titânio (TiO_2), já que este catalisador é estável frente a meios fortemente ácidos e básicos, estável fotoquimicamente, não é tóxico, possui alta hidrofiliabilidade, durável, apresentar baixo custo comercialmente e estar facilmente disponível em diferentes formas cristalinas, ter maior eficiência fotocatalítica do que outros catalisadores. Outro fotocatalisador que apresenta vantagens é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), o qual é abundante no Brasil e também apresenta estrutura e valor de band-gap semelhante ao TiO_2 (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; ARAÚJO, 2017; CHEN et al., 2017; REZA; KURNY; GULSHAN, 2017).

O mecanismo da fotocatalise heterogênea pode ser esquematizado como na Figura 4.

Figura 4- Esquema do mecanismo reacional de um processo fotocatalítico.



Fonte: Adaptado de Ahmed et al., 2011.

Conforme a Figura 4, quando um fotocatalisador é irradiado com uma luz contendo fótons de energia ($h\nu$) maior ou igual ao seu “band-gap”, ocorre a excitação, ou seja, a transferência de um elétron (e^-_{BC}) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando uma lacuna positiva (h^+_{BV}) na BV (AHMED et al., 2011; GAO et al., 2017; MURGOLO et al., 2017). Considerando o TiO_2 como o fotocatalisador utilizado, este processo pode ser representado pela Equação 5.

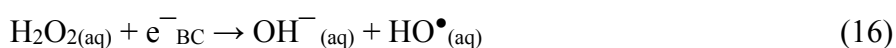
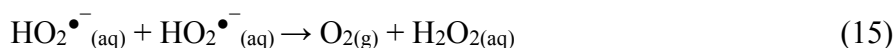
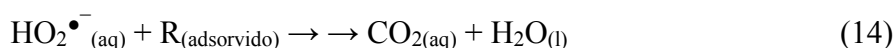
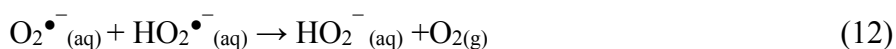
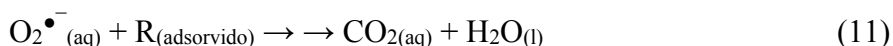
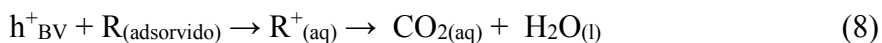
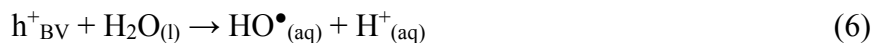


O par composto pelo elétron excitado para a banda de condução e a lacuna formada é denominado par elétron/ lacuna. É importante ressaltar que a absorção de irradiação com energia menor que a do “band-gap” não provoca a excitação de elétrons, geralmente, sendo apenas dissipada a energia na forma de calor. Subsequentemente, os elétrons excitados e as lacunas podem sofrer recombinação ou migrar para os sítios ativos do fotocatalisador, nos quais estão presentes espécies adsorvidas que podem ser oxidadas ou reduzidas (MONTAGNER; PASCHOALINO; JARDIM, 2005; AHMED et al., 2011; BAGHERI; JULKAPLI, 2017).

Este processo também pode ser explicado pela Teoria do Orbital Molecular. No TiO_2 , cada átomo de Ti é rodeado por 6 átomos de oxigênio, na forma de um octaedro distorcido, enquanto que o cada átomo de O é rodeado por três átomos de Ti. A banda de valência do dióxido de titânio é composta pelo orbital $2p$ do oxigênio, enquanto a banda de condução é composta pelo orbital $3d$ do titânio. Como mencionado, quando aplicado uma energia externa adequada, os elétrons da banda de valência podem migrar para a banda de condução e, isto é equivalente ao movimento de elétrons da ligação no orbital ligante (banda de valência composta pelos orbitais $2p$ do oxigênio) para o orbital antiligante (banda de condução composta principalmente pelos orbitais $3d$ do átomo de titânio). O estado fotoexcitado de um semicondutor geralmente é instável. Entretanto, o óxido de titânio apresenta alta estabilidade mesmo em seu estado fotoexcitado, o que o torna um excelente fotocatalisador (FELTRIN et al., 2013).

Na lacuna (h^+_{BV}) gerada na BV ocorrem reações de oxidação com a água (H_2O) e com os íons hidroxila (OH^-) (Equações 6 e 7). Estas reações são responsáveis por produzirem várias espécies radiculares de oxigênio, sendo em sua maioria gerado os radicais hidroxilas (HO^\bullet), os quais são os principais radicais responsáveis por oxidar os compostos orgânicos do meio. Além disso, as lacunas também podem oxidar diretamente os contaminantes orgânicos (R) por transferência eletrônica (Equação 8). Já os elétrons livres na BC podem reduzir o oxigênio (Equação 9), formando o ânion radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Este ânion radical pode reagir com os íons hidrônio (H^+), produzindo o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) ou com compostos orgânicos, de forma a oxidá-los (Equações 10 e 11). Além disto, o radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ pode reagir com o radical hidroperoxila, formando o ânion hidroperoxila (HO_2^-), o qual é capaz de produzir peróxido de hidrogênio em meio ácido (Equações 12 e 13). O radical hidroperoxila, por sua vez, também pode reagir com compostos orgânicos (Equação 14) ou sofrer redução, formando peróxido de hidrogênio (Equação 15), o qual é capaz de gerar

radicais hidroxilas (Equações 16 e 17) (AHMED et al., 2011; PELAEZ et al., 2012; MALATO et al., 2016).



É importante dizer que os radicais hidroxila apresentam maior potencial padrão de redução do que as outras espécies radicalares de oxigênio apresentadas (íon radical superóxido e radical hidroperoxila), fazendo com que estas outras espécies oxidem a matéria orgânica de forma menos reativa do que os radicais hidroxila, por apresentarem menores valores de potenciais padrão de redução (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; NOSAKA, Y.; NOSAKA, A., 2017).

Uma das limitações é o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual reduz eficientemente o rendimento quântico. O processo de recombinação consiste na volta do elétron excitado da banda de condução para a banda de valência sem que este tenha reagido com as espécies adsorvidas. Este processo pode ocorrer tanto na superfície do catalisador quanto no meio, sendo favorecido por imperfeições no cristal do fotocatalisador e impurezas. Vale ressaltar que no processo de degradação fotocatalítica, quando a oxidação de compostos orgânicos e a redução de oxigênio não acontecem de forma simultânea, gera-se um acúmulo de elétrons na BC, e conseqüentemente, aumenta-se a taxa de recombinação elétron lacuna (GAYA et al., 2008; AHMED et al., 2011; PELAEZ et al., 2012).

Desta forma, tem-se que o mecanismo de reação da fotocatalise heterogênea segue algumas etapas: (1) transferência dos contaminantes da solução para a superfície do catalisador; (2) adsorção do composto-alvo; (3) reação da fase adsorvida; (4) dessorção dos

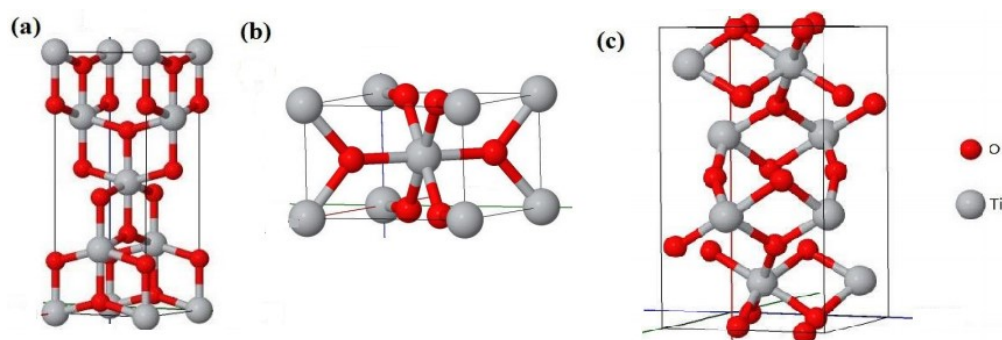
produtos e (5) retirada dos produtos da fase de interface (BAGHERI; JULKAPLI, 2017, SRIKANTH et al., 2017).

3.8.1. Dióxido de titânio (TiO_2)

O TiO_2 é um material branco em forma de pó, com uma grande variedade de aplicações. Este óxido é utilizado em células solares para produção de energia elétrica e geração de hidrogênio, em sensores de gás, em equipamentos elétricos, em produtos farmacêuticos, alimentares e cosméticos, baterias de íons lítio, em papéis e tintas de impressão, assim como em tintas (devido ao seu pigmento branco) e em revestimentos para proteção a corrosão. Desenvolve um importante papel em implantes de ossos, devido a sua biocompatibilidade. Entretanto, sua aplicação como fotocatalisador se apresenta importante para processos de síntese de compostos orgânicos, assim como para tratamento de efluentes (DIEBOLD, 2003; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; FELTRIN et al., 2013; WANG et al., 2017).

Na natureza, o dióxido de titânio pode existir em três diferentes formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita (Figura 5). Em todas as três formas, os átomos Ti^{4+} , encontrando-se coordenados por seis átomos de oxigênio (O^{2-}), gerando um octaedro TiO_6 (PELAEZ et al., 2012; WANG et al., 2017; SHAYEGAN; LEE; HAGHIGHAT, 2018).

Figura 5- Formas alotrópicas do TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo, (c) brookita.



Fonte: Adaptado de Resende e Silva, 2012.

As diferenças apresentadas por cada forma em estrutura e arranjo cristalino resultam em diferentes propriedades, além disto, é importante dizer que dentre as três formas cristalinas mencionadas deste semicondutor, o rutilo apresenta-se como a fase estável (PELEAZ et al., 2012; FELTRIN et al., 2013; BAGHERI; JULKAPLI, 2017).

O TiO₂ é um semicondutor do tipo N devido a sua deficiência de átomos de oxigênio, porém para cada uma de suas formas alotrópicas, há um diferente valor de energia de band-gap devido a suas diferentes estruturas. A forma anatase tem a maior energia de band-gap (3,2 eV). A brookita também possui uma energia de band-gap próxima a 3,2 eV, enquanto a energia de band-gap para o rutilo é menor do que as formas anteriores, apresentando um valor de 3,0 eV (PELEAZ et al., 2012; BAGHERI; JULKAPLI, 2017). Vale ressaltar que a cada energia de band-gap (E_g) pode ser relacionada a um comprimento de onda através da equação de Planck (Equação 18):

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (18)$$

Na qual λ representa como o comprimento de onda (nm), h é a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eVs), c é a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m s⁻¹) e E_g a energia de band-gap ou energia de ativação do fotocatalisador. Sabendo-se que a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda, tem-se que comprimentos de onda menores apresentam maiores energia. Desta forma, para a ativação do fotocatalisador anatase é necessário um comprimento de onda igual ou menor que 388 nm, enquanto que a ativação do rutilo é para comprimentos de onda iguais ou menores que 413 nm. Portanto, tem-se que para a ativação do dióxido de titânio é necessário a aplicação de irradiação UV (referente a comprimentos de onda menores do que 400 nm). É importante dizer que a região do espectro magnético referente aos raios UV podem ser classificada em três bandas: UV-A, UV-B e UV-C. A região UV-A é aquela que se estende pelos comprimentos de onda de 400 a 320 nm, enquanto a UV-B os comprimentos de 320 a 280 nm e, a UV-C, por sua vez, de 280 a 100 nm (BALOGH et al., 2011; FELTRIN et al., 2013).

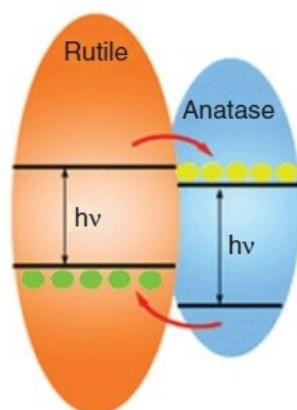
Por mais que o rutilo seja a fase mais estável, a anatase é a mais fotoquimicamente ativa e, portanto, a mais apropriada para a utilização em fotocatalise heterogênea. Como vantagens, a anatase apresenta uma menor taxa de recombinação de pares elétron/ lacunas do que o rutilo, possui uma maior quantidade de sítios ativos de adsorção, maior afinidade a compostos orgânicos e uma grande área superficial, assim como uma maior mobilidade dos elétrons. Por mais que o rutilo tenha uma foto-resposta que possa se expandir para a região do visível, devido a sua menor E_g, esta forma possui uma elevada taxa de recombinação de elétrons, assim como baixa capacidade de adsorção do O₂, inviabilizando sua aplicação. Já a brookita, além de ser complexa e possuir um volume maior de células, é de difícil síntese, não

sendo comumente usada para atividades fotocatalíticas (FELTRIN et al., 2013; BAGHERI; JULKAPLI, 2017).

Entretanto, o dióxido de titânio mais empregado constitui-se de um composto contendo uma fase mista das formas apresentadas pelo semicondutor, o TiO_2 Degussa P-25, constituído de aproximadamente 75% da forma anatase e 25% da fase rutilo. A literatura apresenta várias outras composições deste catalisador misto contendo anatase e rutilo, assim como também misturas de outras fases, ou seja, anatase e brookita, rutilo e brookita, assim como anatase, rutilo e brookita. As combinações de diferentes formas do catalisador resultam em menor recombinação de elétrons/ lacuna, aumenta a fotoeficiência do processo, assim como permite que o fotocatalisador possa ser ativado com irradiação de menores energias e, portanto, maiores comprimentos de onda (MONTAGNER; PASCHOALINO; JARDIM, 2005; HENDERSON, 2011; BAGHERI; JULKAPLI, 2017).

As maiores atividades fotocatalíticas do dióxido de titânio com fases mistas contendo as formas anatase e rutilo, resultam de uma melhor capacidade de separar as cargas, além disto, é necessário que se tenha um contato entre as partículas destas duas fases. Nesta mistura, a forma anatase desempenha o papel de componente ativo enquanto o rutilo serve como um poço de elétrons. Assim, a fase pura transfere os elétrons da anatase para o rutilo, o qual possui menor energia, e age como um sítio de aprisionamento de elétrons. Isto contribui para a diminuição da recombinação de par elétron/ lacuna, levando a uma melhor separação de cargas e maior eficiência fotocatalítica. O alinhamento de banda entre a junção de fases, com uma grande afinidade eletrônica, permite com que os elétrons fotogerados na banda de condução migrem do rutilo para a anatase. Sabe-se que os carregadores de carga fotoexcitadas migram e transferem-se para a superfície da fase anatase de forma mais rápida, participando assim de reações fotocatalíticas. Tal mecanismo pode ser representado como na Figura 6, onde os pontos amarelos representam os elétrons enquanto os pontos verdes as lacunas. Assim, este processo acaba beneficiando a formação de espécies reativas de oxigênio para a degradação de moléculas orgânicas, uma vez que a anatase possui uma grande afinidade de adsorção de oxigênio e é mais eficiente para a redução do oxigênio do que o rutilo (BAGHERI; JULKAPLI, 2017).

Figura 6- Mecanismo para o alinhamento das bandas de valência e de condução entre a interface anatase e rutilo.



Fonte: BAGHERI; JULKAPLI, 2017.

É importante dizer que além do tipo de dióxido de titânio aplicado no processo, outro fator que pode afetar a eficiência do fotocatalisador é a forma em que este está disponível no reator para o tratamento do efluente. O fotocatalisador pode estar presente de forma suspensa ou aplicado em um suporte (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; MONTAGNER; PASCHOALINO; JARDIM, 2005).

Quando utilizado em suporte, este não precisa ser recuperado ao final do processo, sendo assim reutilizado, além disso, o manuseio do catalisador pode ser feito de forma mais fácil e possibilita a modificação de sua atividade catalítica. Todavia, esta maneira de se dispor o semicondutor, dependendo da geometria do reator, dificulta que a irradiação possa atingir a superfície do catalisador, reduzindo, portanto, o processo de fotoativação e geração espécies radicalares que são responsáveis pela degradação dos compostos-alvos durante o tratamento. Outra desvantagem desta maneira de aplicação do semicondutor é os problemas causados na transferência de massa. Sendo assim, para evitar tais problemas é necessário garantir uma velocidade adequada de agitação do efluente tratado no reator, pois a área superficial do dióxido de titânio suportado é menor do que quando utilizado em suspensão; além de uma boa aderência ao suporte, o qual deve ser indiferente ao meio reacional (MONTAGNER; PASCHOALINO; JARDIM, 2005).

O método de aplicação do catalisador no suporte é geralmente o processo sol-gel, no qual alcóxidos de titânio, ou o catalisador diluído em algum solvente (como a água) é aplicado sobre um substrato. Ao final, remove-se o solvente. Vale ressaltar que caso seja utilizado matrizes poliméricas como suporte, deve-se efetuar um pós-tratamento na superfície do material suportado antes do uso. Vários materiais já foram testados como suportes para o

dióxido de titânio, tais como carbono ativado, sílica e, polímeros. Porém, tais materiais são caros e estudos relatam uma menor fotoatividade do dióxido de titânio quando aplicado em suporte em comparação com seu uso em suspensão (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; BORGES; HERNÁNDEZ; ESPARZA, 2014).

Ao se utilizar o catalisador em forma suspensa, tem-se um reator denominado de reator lama. Neste processo, o dióxido de titânio fica disperso por todo o efluente a ser tratado, de forma a gerar uma solução transparente coloidal. Tal disposição do catalisador faz com que este tenha uma maior área superficial, permitindo um melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa, obtendo-se então melhores eficiências de degradação. Esta maneira de disposição do catalisador também apresenta desvantagem. Para uma aplicação real, a utilização do TiO_2 em forma de pó suspenso requer um pós-tratamento para a separação deste material do efluente tratado. Isto pode ser feito por processos de filtração, centrifugação ou coagulação, aumentando o nível de complexidade do processo e inviabilizando economicamente o uso de reatores de lama (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; BORGES; HERNÁNDEZ; ESPARZA, 2014).

Além do tipo de catalisador e tipo de reator empregado, outros fatores operacionais também podem afetar a eficiência de degradação da fotocatalise heterogênea, tais como: pH do efluente, tipo do substrato a ser degradado, concentração inicial do contaminante, temperatura, intensidade luminosa, tipos de íons e suas concentrações presentes no efluente a ser tratado, concentração do catalisador, presença de agentes oxidantes e entre outros (SARATALE et al., 2014; AHAMAD et al., 2016; KOU et al., 2017).

3.8.2. Parâmetros operacionais que influenciam na eficiência da fotocatalise heterogênea

3.8.2.1. Efeito da concentração de substrato

Geralmente, ao se aumentar a concentração do substrato tem-se melhores eficiências de degradação deste composto. Entretanto, é relatado que em concentrações de composto-alvos maiores do que a concentração crítica ocorre um efeito negativo no processo de fotocatalise heterogênea, o qual pode ser explicado por várias razões (AHMED et al., 2011; AHMAD et al., 2016; REZA; KURNY; GULSHAN, 2017).

Uma delas é que um maior número de espécies radicalares (como os radicais hidroxila) será necessário. Todavia, a quantidade de espécies radicalares mantém-se constantes para a aplicação de um mesmo tempo de irradiação e intensidade da fonte

luminosa, a uma mesma concentração do fotocatalisador utilizado. Desta forma, para grandes concentrações do contaminante, a quantidade gerada de radicais não é suficiente para garantir altas taxas de degradação das moléculas adsorvidas na superfície do fotocatalisador (AHMED et al., 2011; REZA; KURNY; GULSHAN, 2017).

Outra é que o uso de altas concentrações do composto-alvo implica em uma maior adsorção na superfície do fotocatalisador, assim como de intermediários gerados durante o processo de degradação. Estas espécies adsorvidas podem apresentar uma baixa difusão da superfície do catalisador para a solução, desativando alguns sítios ativos do fotocatalisador, o que contribui para uma menor taxa de degradação do contaminante, devido à menor geração de radicais hidroxila (AHMED et al., 2011; REZA; KURNY; GULSHAN, 2017).

Porém, é de suma importância destacar que em baixas concentrações do contaminante, o número de sítios ativos não é um fator limitante para a eficiência do processo, e, nesta situação, a eficiência é diretamente proporcional a concentração do substrato, de acordo com a cinética de pseudo-primeira ordem (AHMED et al., 2011).

3.8.2.2. Efeito da concentração do fotocatalisador

A concentração do fotocatalisador é um dos parâmetros operacionais importantes em fotocatalise heterogênea utilizando suspensões, já que este está relacionado ao processo de adsorção e dessorção de espécies envolvidas no processo, assim como à geração de espécies oxidantes, como o radical hidroxila, as quais são responsáveis pela degradação do substrato. Relata-se que aumentando a concentração do fotocatalisador resulta em maior eficiência de degradação, até um limite, já que, grandes concentrações do semicondutor utilizado também podem proporcionar taxas de degradação menores (AHMED et al., 2011; BERBERIDOU et al., 2017; ZÚÑIGA-BENÍTEZ; PEÑUELA, 2017).

Inicialmente, tem-se que o aumento da concentração do fotocatalisador pode resultar em um aumento de degradação do contaminante, pois, quando se aumenta a concentração de TiO_2 , há um maior número de sítios ativos e mais fótons são absorvidos, e, portanto, mais espécies radicalares são formadas, o que contribui para a degradação do contaminante (ZÚÑIGA-BENÍTEZ; PEÑUELA, 2017). Porém, em concentrações maiores que certo valor ótimo, ocorre alguns efeitos que comprometem a eficiência do processo (AHMED et al., 2011; ZÚÑIGA-BENÍTEZ; PEÑUELA, 2017).

Na presença de altas concentrações do semicondutor, a tendência de aglomeração do catalisador aumenta, uma vez que há maior interação entre as partículas. Isto reduz a área

superficial disponível para a absorção de irradiação, promovendo uma menor fotoexcitação e geração de espécies radicalares (AHMED et al., 2011; BERBERIDOU et al., 2017).

Com o aumento da concentração do fotocatalisador utilizado, há também um aumento da turbidez do meio reacional. Isto faz que ocorra espalhamento da luz irradiada, diminuindo, portanto, a penetração da irradiação UVA na solução. Desta forma, a aglomeração das partículas de catalisador e o espalhamento de luz são responsáveis pelas menores taxas de degradação do contaminante, quando aplicados concentrações do fotocatalisador acima da concentração ótima (KAUR; SINGHAL, 2014; BERBERIDOU et al., 2017).

3.8.2.3. Efeito da fonte luminosa

A fonte luminosa é um dos parâmetros operacionais que influenciam na fotocatalise heterogênea. Sabe-se que a formação inicial do par elétron e lacuna é muito dependente da intensidade de irradiação fornecida. Além disto, acredita-se que a utilização de comprimentos de ondas mais curtos é capaz de promover a geração do par elétron e lacuna, melhorando a eficiência do catalisador (AHMED et al., 2011; REZA; KURNY; GULSHAN, 2017).

Como mencionado, o uso de radiação UV é mais eficiente e reprodutível no processo de fotocatalise heterogênea. Entretanto, devido à abundância e por ser uma fonte de energia mais barata, o uso da luz solar apresenta-se como uma alternativa, mesmo sendo menos reprodutível e menos eficiente, já que apenas 5% da irradiação solar total possui a energia ótima para a excitação de elétrons da BV para a BC no dióxido de titânio (REZA; KURNY; GULSHAN, 2017).

Quanto ao tipo de lâmpada, podem ser utilizadas lâmpadas de luz negra e germicida. A lâmpada de luz negra apresenta forte emissão em 365 nm, enquanto a emissão da luz germicida é em 254 nm, favorecendo, neste caso, a fotólise direta dos compostos orgânicos. Vale ressaltar que também podem ser aplicadas lâmpadas de vapor de mercúrio, de baixa pressão (de 40 a 100 W) emitindo radiação UV principalmente em 253 nm e de média pressão (de 1 a 5 kW), emitindo uma faixa maior de radiação UV (entre 200 e 300 nm), assim como lâmpadas LEDs (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; JALLOULI et al., 2018).

3.8.2.4. Efeito da temperatura

É relatado que o aumento da temperatura favorece a porcentagem de degradação dos compostos-alvos, isto, pois, em maiores valores de temperatura, haverá uma maior frequência

de colisões efetivas entre as moléculas do composto-alvo e os radicais hidroxila (SARATALE et al., 2014). Entretanto, vale ressaltar que a utilização de temperaturas elevadas desfavorece a adsorção, além de diminuir a concentração de oxigênio dissolvido, o qual é necessário para se evitar a recombinação elétron e lacuna, diminuindo assim a eficiência do processo (REZA; KURNY; GULSHAN, 2017).

3.8.2.5. Efeito do pH

O pH é um parâmetro importante que deve ser considerado ao se aplicar a fotocatalise heterogênea como um tratamento de efluentes. A concentração de íons hidrogênio na solução aquosa afeta a especiação e a solubilidade em água dos contaminantes orgânicos. Alguns compostos orgânicos podem existir de forma neutra ou apresentando carga (positiva ou negativa), dependendo do pH da solução. Vale ressaltar que alguns produtos protonados são mais resistentes a radiação UV do que suas estruturas neutras. Além disto, o pH do efluente também determina a carga da superfície do fotocatalisador e o tamanho das partículas agregadas que podem se formar. Sendo assim, estas variações nos compostos-alvo, assim como nas partículas do fotocatalisador são responsáveis por alterar a eficiência do processo, que depende do ataque de radicais hidroxila, oxidação do composto pelas lacunas positivas ou reações de redução na BC (SARATALE et al., 2014; JALLOULI et al., 2016; REZA; KURNY; GULSHAN, 2017).

O TiO_2 é um semicondutor com característica anfótera, ou seja, dependendo do pH do meio, o catalisador pode apresentar cargas positivas ou negativas em sua superfície. Isto é responsável por mudar a interação entre a superfície do fotocatalisador e as moléculas de solvente, afetar o processo de adsorção e dessorção do contaminante. Todavia, é relatado para o TiO_2 Degussa P25 um ponto de carga zero (PZC- do inglês Point of Zero Charge) quando o pH da solução aquosa é aproximadamente 6,25 (AHMED et al., 2011; SARATALE et al., 2014).

É importante dizer que em meio ácido (no qual $\text{pH} < \text{PZC}$) e meio alcalino (no qual $\text{pH} > \text{PZC}$), as partículas de TiO_2 podem ser protonadas (Equação 19) e desprotonadas (Equação 20), respectivamente. Desta forma, as partículas do fotocatalisador estarão positivas em meio ácido e com carga negativa em meio básico (AHMED et al., 2011; AHMAD et al., 2016).



Em meio ácido, tem-se que as lacunas positivas são consideradas como a etapa principal para os processos de oxidação, enquanto que os radicais hidroxila são a espécie predominante em meio neutro e alcalino. É esperado que em maiores valores de pH se tenha um aumento de eficiência do processo devido a maior disponibilidade de íons hidróxido para a geração de radicais hidroxila. Porém, o grau de repulsão ou atração eletrostática entre a superfície do catalisador e as formas iônicas das espécies orgânicas também podem aumentar ou diminuir a taxa de degradação destas espécies e, portanto, têm-se que para cada efluente é necessário a aplicação de um pH ótimo para se obter um bom tratamento da água (AHMED et al., 2011; AHMAD et al., 2016).

3.8.2.6. Efeito de agentes oxidantes adicionais

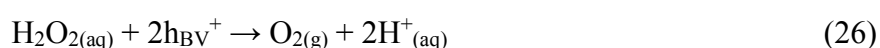
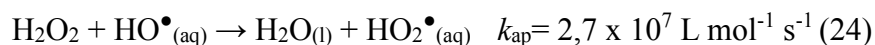
A recombinação de elétron e lacuna é um dos principais limitantes da fotocatalise heterogênea. Na ausência de doadores e aceptores de elétrons adequados, a etapa de recombinação é predominante. O oxigênio molecular é usualmente utilizado como um acceptor de elétron em reações envolvendo fotocatalise heterogênea, porém a utilização de oxidantes inorgânicos é relatada na literatura como uma alternativa para obter maiores eficiências no tratamento de efluentes utilizando TiO₂ e radiação UV. Dentre estes oxidantes, pode-se citar: o ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), íon bromato (BrO₃⁻), íon persulfato (S₂O₈²⁻) e íon perclorato (ClO₄⁻). Estas espécies são capazes de: (1) aceitar o elétron presente na BC, eliminando a etapa de recombinação; (2) aumentar a concentração de radicais hidroxila e a taxa de oxidação de compostos intermediários; (3) formar espécies oxidantes e/ ou radicalares que também podem degradar o contaminante e os intermediários de reação e (4) evitar problemas causados pela baixa concentração de O₂ (MALATO et al., 2009; AHMED et al., 2011; REZA; KURNY; GULSHAN, 2017).

Dentre esses oxidantes inorgânicos, o peróxido de hidrogênio foi um dos primeiros a ser testado para esta aplicação, por ser um reagente químico comum e barato. Como um acceptor de elétrons, este composto reage com os elétrons presentes na banda de condução do fotocatalisador para formar radicais hidroxila (Equação 21). O H₂O₂ também pode reagir com outros radicais para a geração de radical hidroxila (Equação 22) ou sofrer fotólise (Equação 23) quando aplicado uma irradiação com comprimento de onda menor do que 300 nm (MALATO et al., 2009; IOANNOU et al., 2011).





Vale ressaltar que para alguns casos a adição de peróxido de hidrogênio foi benéfica, obtendo-se maiores degradações dos contaminantes, entretanto, quando utilizado altas concentrações deste oxidante, observou-se um efeito antagonico. Este efeito antagonico pode ser explicado pela modificação da superfície do fotocatalisador, devido à adsorção de peróxido de hidrogênio, ou pela reação com os radicais hidroxila (Equação 24), formando os radicais hidroperoxila (HO_2^{\bullet}), os quais são menos reativos, assim como pela recombinação dos radicais hidroxila (Equação 25) e pela reação com a lacuna fotogerada (Equação 26), reduzindo a formação de radicais hidroxila (MALATO et al., 1998; MALATO et al., 2009).



Assim, é importante avaliar a concentração e necessidade de adicionar outros oxidantes ao meio reacional durante o tratamento de efluentes por fotocatalise heterogênea.

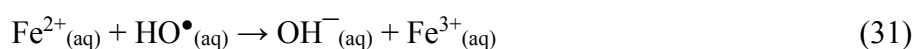
3.8.2.7. Efeito da matriz

Águas naturais e efluentes de águas residuais possuem em seus componentes ânions e cátions inorgânicos, assim como uma grande quantidade de matéria orgânica. Vale ressaltar que a matéria orgânica dissolvida presente nestas águas é uma mistura complexa de vários compostos orgânicos, tais como: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, outros ácidos orgânicos de menor massa molar, carboidratos, proteínas, assim como outras classes de substâncias (ZHANG et al., 2012; VAN DOORSLAER et al., 2015).

Os íons inorgânicos presentes nestas águas, sejam cátions (como por exemplo, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , entre outros) ou ânions (como NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- , CO_3^{2-} , entre outros) podem prejudicar a taxa de degradação dos compostos-alvo (RAUF; ASHRAF, 2009; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).

Na literatura, sugere-se que o efeito inibitório pela presença de íons é devido à capacidade de reagir com os radicais hidroxila (Equações 27, 28, 29, 30 e 31). Além disto, é relatado que alguns ânions como o cloreto, podem adsorver à superfície do catalisador,

competindo assim com as moléculas do composto-alvo pelos sítios ativos do dióxido de titânio ou reagir com as lacunas positivas (Equação 32) geradas na superfície do catalisador, formando radicais menos reativos (RAUF; ASHRAF, 2009; VAN DOORSLAER et al., 2015; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).



Vale ressaltar que os cátions inorgânicos Fe^{2+} , Cu^{2+} e Al^{3+} podem prejudicar o processo quando presentes em determinadas concentrações, porém outros cátions com o estado de oxidação máximo, como por exemplo, Mg^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} , apresentam efeitos mínimos (HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).

Os ácidos húmicos e outras impurezas da matéria orgânica também inibem a degradação dos compostos-alvos por fotocatalise heterogênea, sendo considerados interferentes ao processo. A presença destas substâncias pode inibir a penetração da luz na solução, logo, diminuindo a fotoexcitação do catalisador e a geração de radicais hidroxila, os quais são os principais responsáveis pela degradação dos compostos alvo neste processo. Além disto, estas espécies orgânicas possuem grupos cromóforos que absorvem a luz UV, fazendo com que esta também esteja menos disponível para o catalisador (LIN; LIN, 2007; VAN DOORSLAER et al., 2015).

Tais espécies presentes na matéria orgânica também competem pelos sítios ativos do catalisador, uma vez que podem se adsorver ao fotocatalisador. É importante dizer que uma vez adsorvido ao dióxido de titânio, os ácidos húmicos permanecem nos sítios ativos do catalisador por serem compostos mais resistentes a oxidação. Desta forma, a presença destes ácidos orgânicos pode causar a desativação do TiO_2 . Sendo assim, a presença destas espécies, principalmente de ácidos húmicos, representa uma preocupação quando se planeja efetuar o tratamento de recursos hídricos pelo processo de fotocatalise heterogênea (LIN; LIN, 2007).

3.9. Trabalhos na literatura de degradação do CFC por fotocatalise heterogênea utilizando o fotocatalisador TiO₂

Chatzitaks e colaboradores (2008) avaliaram a degradação de 50 mg L⁻¹ do antibiótico CFC ao aplicar fotocatalise heterogênea utilizando os semicondutores TiO₂ P-25 e ZnO. Após 4 horas de irradiação, foram obtidas degradações quantitativas para ambos os catalisadores testados. É importante salientar que na presença de TiO₂, após o tratamento, obteve-se total remoção dos íons cloro das moléculas do antibiótico e liberação dos nitrogênios na forma de íons nitrato e amônio.

Zhang e colaboradores (2010) otimizaram os parâmetros de degradação de CFC por fotocatalise heterogênea. Na condição ótima encontrada (pH 6,4; 0,94 g L⁻¹ de TiO₂ e 20 mg L⁻¹ de CFC inicial em água duplamente destilada) foi obtido 86% de degradação após 60 min de irradiação.

Lofrano e colaboradores (2016) aplicaram a fotocatalise heterogênea utilizando como semicondutor o dióxido de titânio (TiO₂ Degussa P25) para a degradação de 25 mg L⁻¹ de CFC em água ultra pura. Os resultados evidenciaram que o processo pode ser otimizado quando usado 1,6 g L⁻¹ do catalisador por 120 min de irradiação.

Zhang e colaboradores (2018) avaliaram a degradação e formação de intermediários quando 5 mg L⁻¹ de CFC em água deionizada são tratados pelos processos de cloração ou oxidação fotocatalítica. Os resultados mostraram que o tratamento de uma solução contendo CFC pelo processo de cloração é dependente da concentração de cloro utilizado e do pH aplicado, sendo aplicados na otimização 3,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de Cl₂ em pH 10. Já para o processo de fotocatalise heterogênea, a melhor resposta de degradação do CFC (85%) foi obtida quando utilizado 1,0 g L⁻¹ de TiO₂ em pH 4,0 após 60 min de irradiação.

Os trabalhos mencionados avaliaram a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea para soluções contendo altas concentrações de CFC em água deionizada ou destilada. Como mencionado, as concentrações encontradas deste fármaco em águas naturais e residuais são bem menores do que as que foram aplicadas nestes trabalhos. Sendo assim, é necessário avaliar a eficiência deste processo para concentrações menores de CFC, de forma a se aproximar da realidade.

Além disto, nenhum dos trabalhos mencionados avaliou a eficiência do processo aplicado em águas naturais e residuais. Uma vez que tais matrizes apresentam vários interferentes ao processo, como íons e matéria orgânica, também é de suma importância a

avaliação da degradação deste antibiótico em diferentes matrizes, nas quais comumente é detectado, como água de rio e efluente de estação de tratamento de esgoto.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes Químicos

1- Cloranfenicol ($C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$ - MM= 323,13 g mol⁻¹) puro (Vetec) - a partir do padrão recebido, preparou-se solução estoque de concentração 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$, solubilizando 0,0019 g do fármaco em 2,0 L de matriz aquosa (água deionizada, água de rio ou efluente de estação de tratamento de esgoto). Vale ressaltar que se efetuou alguns testes em água deionizada com uma maior concentração inicial do fármaco (20 $\mu\text{mol L}^{-1}$), a qual também se preparou ao solubilizar o fármaco (0,0065 g) em 1,0 L de água deionizada.

2- Dióxido de Titânio (TiO_2) P25 Degussa- utilizou-se este reagente como recebido, sendo aplicado como fotocatalisador para os experimentos de fotocatalise heterogênea.

3- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) PA (Synth) – a partir da solução do frasco previamente padronizada (378,30 g L⁻¹) com permanganato de potássio, preparou-se 10 mL de solução estoque 5 g L⁻¹ (para ser utilizada nos experimentos de degradação em água deionizada e água de rio) e outra de 50 g L⁻¹ (utilizada nos experimentos com ETE).

4- Sulfito de sódio (Na_2SO_3) anidro PA (Synth) – utilizou-se este reagente nos experimentos de análise de sinergismo do peróxido de hidrogênio para o processo. Para isto, preparou-se 10 mL de uma solução estoque 0,01 mol L⁻¹ (1,26 g L⁻¹), solubilizando 0,0126 g de Na_2SO_3 em água deionizada.

5- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) PA-ACS (Dinâmica)- preparou-se soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações (0,01; 0,1; 1,0 e 3,0 mol L⁻¹) em água deionizada para ajuste de pH. Utilizou-se também solução estoque 1/17 (v/v) (H_2SO_4/H_2O) para determinação de peróxido de hidrogênio residual.

6- Hidróxido de sódio ($NaOH$) (Synth)- preparou-se soluções de hidróxido de sódio em diferentes concentrações (0,01; 0,1; 1,0 e 3,0 mol L⁻¹) em água deionizada para ajuste de pH.

- 7- Oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado ($C_4K_2O_9Ti \cdot 2H_2O$) $\geq 90\%$ (Sigma-Aldrich)- utilizou-se solução estoque 50 g L^{-1} (em água deionizada) para determinação de peróxido de hidrogênio residual.
- 8- Metanol grau HPLC (J. T. Baker)- utilizou-se este reagente como recebido. Aplicou-se como fase móvel para as análises em cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC (do inglês High Performance Liquid Chromatography).
- 9- Acetonitrila grau LC-MS (Fluka Chromasolv)- utilizou-se este reagente como fase móvel para as análises em cromatografia líquida de ultra eficiência.
- 10- Ácido fórmico (CH_2O_2) com pureza de 98% (Sigma-Aldrich)- utilizado para a acidificação dos solventes utilizados como fase móvel nas análises de cromatografia líquida de ultra eficiência.
- 11- Bactéria *Vibrio fischeri* liofilizada BIOLUX® Lyo-5- organismo teste utilizado para os ensaios de ecotoxicidade aguda.
- 12- Tampão de reativação da bactéria adquirido juntamente ao kit para realização dos ensaios de toxicidade.
- 13- Cloreto de sódio (NaCl) (Isofar)- preparou-se uma solução 2% (m/v) de NaCl em água deionizada utilizada para ajuste da salinidade das amostras no teste de ecotoxicidade.

4.2. Equipamentos e Materiais

- 1- Balança analítica AUY 220 (SHIMADZU) $\pm 0,0001 \text{ g}$;
- 2- Desionizador (MilliQ Plus);
- 3- Espectrofotômetro SHIMADZU UV PHOTOMETER UV-1800;
- 4- pHmetro (mPA-210);
- 5- Agitador magnético (Fisatom);

- 6- Bomba a vácuo (Prismatec)
- 7- Membranas de filtração Whatman 0,45 μm de mistura de ésteres (Química Moderna);
- 8- Membranas de filtração 0,22 e 0,45 μm de Nylon para seringa (Unicho®);
- 9- Seringa;
- 10- Reatores tanque de 500 mL;
- 11- Cromatógrafo líquido (SHIMADZU, LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL- 10AF), coluna C-18 fase reversa – Phenomenex (5 μm , 250 x 4,60 mm) e detector UV-Vis arranjo de 512 diodos – DAD (SPD-M20A).
- 12- Analisador de carbono (SHIMADZU TOC- VCPH/ CPN equipado com um injetor automático ASI-V).
- 13- Cromatógrafo líquido de ultra eficiência (SHIMADZU Nexera X2) conectado a um espectrômetro de massas com analisador híbrido quadrupolo- tempo de voo QTOF (Bruker Daltonics, Impact II) equipado com uma coluna analítica Shim-pack XR ODS III (2,0 mm x 50 mm x 1,6 μm).
- 14- Estação de trabalho EasyTox[®] ET-400, composta por: um luminômetro portátil para a medida de bioluminescência (BioFix[®] Lumi-10); um módulo de incubação térmica para a incubação de cubetas a temperatura controlada de 15 °C (EasyCool H32), um software que é acoplado ao equipamento que recebe os dados de leitura automaticamente, gerando assim os resultados (EasyData v.1.0).

4.3. Matrizes aquosas

- a) Água superficial (Rio Uberabinha)- coletou-se no mês de Agosto de 2017, esta matriz na Estação de Tratamento de Água (ETA Bom Jardim) da cidade de Uberlândia- Minas Gerais, Brasil.

b) Efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)- coletou-se em Dezembro de 2017, esta matriz na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE Aclimação- Setor Leste) da cidade de Uberlândia- Minas Gerais, Brasil.

É importante ressaltar que a caracterização dos parâmetros físico-químicos de ambas as matrizes foi realizada pela empresa Bioética e são apresentados no item 5.3.1.

4.4. Procedimento Experimental

4.4.1. Sistema operacional

Os experimentos de fotocatalise heterogênea em escala laboratorial foram realizados em batelada. Utilizou-se em todos os experimentos o sistema operacional representado na Figura 7. Este sistema é composto por um agitador magnético, um reator fotoquímico e uma fonte de irradiação (duas lâmpadas de luz negra de 10 W, posicionadas em paralelo, com emissão máxima entre 350-400 nm).

FIGURA 7- Sistema operacional utilizado nos experimentos de fotodegradação.



Fonte: O Autor, 2018.

Vale ressaltar que as lâmpadas de luz negra utilizadas foram dispostas de modo a ficarem separadas por 3,5 cm entre si e por 1 cm do topo do reator. Além disto, para todas as matrizes avaliadas, utilizou-se um reator do tipo tanque de 500 mL, apresentado na Figura 8.

FIGURA 8- Reator do tipo tanque utilizado nos experimentos de fotodegradação.



Fonte: RICARDO, 2017.

As características deste reator fotoquímico de frasco âmbar são: profundidade de 4,9 cm, diâmetro de 155,5 cm e uma superfície irradiada de 188,6 cm².

4.4.2. Experimentos de fotodegradação

Os experimentos de fotodegradação foram realizados com 500 mL da solução aquosa do fármaco CFC a uma concentração de 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (para as matrizes de água deionizada, água de rio e efluente de tratamento de esgoto) em um reator do tipo tanque de mesmo volume, sob agitação magnética de 250 rotações por minuto (rpm) e em temperatura ambiente (26 ± 1 °C).

A fim de se analisar a eficiência do processo, a concentração do fármaco foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês High Performance Liquid Chromatography- HPLC). Para isto, foram retiradas alíquotas de 5,00 mL de amostra, em intervalos de tempo de reação pré-estabelecidos. É importante dizer que antes da injeção das amostras no cromatógrafo, as alíquotas foram filtradas com membranas de 0,45 μm , de forma a se reter as partículas de fotocatalisador suspensas.

Todos os parâmetros operacionais de degradação do fármaco pelo processo de fotodegradação aplicado foram otimizados de forma univariada.

4.4.2.1. Otimização dos parâmetros operacionais

A fim de se otimizar a degradação do CFC pelo processo de fotocatalise heterogênea, foram avaliadas três variáveis (concentração do fotocatalisador TiO_2 , pH e concentração de H_2O_2), de forma a se verificar a influência destas na eficiência fotocatalítica.

Inicialmente, realizou-se a otimização dos parâmetros operacionais de degradação para o fármaco em água deionizada. Para estes experimentos, a concentração inicial do CFC utilizada foi de $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,97 \text{ mg L}^{-1}$).

O primeiro parâmetro a ser otimizado foi a concentração de TiO_2 . Para isto, aplicou-se a solução do fármaco em pH 5,70 (natural da solução) e diferentes concentrações deste catalisador (25, 50, 100 e 150 mg L^{-1}), escolhidas de acordo com o trabalho de Gomes Júnior et al. (2017), no qual $79,4 \text{ mg L}^{-1}$ de TiO_2 e 66,3 min de reação foram necessários para degradar $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de Fipronil. Sendo assim, primeiramente, avaliou-se a degradação do CFC durante 120 min, porém foi observado total degradação do fármaco após 30 min de radiação. Logo, avaliou-se as eficiências de degradação proporcionadas por diferentes concentrações do fotocatalisador após 30 min de reação, retirando-se alíquotas para monitorar a concentração do CFC em 0, 2, 5, 10, 20 e 30 min. Vale ressaltar que para a escolha da melhor concentração a ser utilizada, foi-se avaliado o perfil de degradação, assim como alguns dados cinéticos (tempo de meia-vida e constante cinética).

Além disso, é importante dizer que também foi realizado experimentos controle, nos quais foi-se avaliado a influência da fotólise do fármaco pela radiação UV-A durante o mesmo tempo de reação e também o processo de adsorção e dessorção do composto ao catalisador sob agitação magnética, sem a presença de radiação.

Sabe-se que o pH do meio reacional influencia no comportamento de contaminantes emergentes e na carga da superfície do fotocatalisador (SARATALE et al., 2014). Sendo assim, depois de definida a melhor concentração de TiO_2 , avaliou-se a influência do pH inicial. Para isto, foi-se testado diferentes valores de pH inicial durante o mesmo tempo de radiação fixada anteriormente. Assim, elegeu-se os pHs iniciais: 3,50; 5,70 e 10,0. Com os perfis de degradação obtidos e dados cinéticos calculados, escolheu-se o melhor meio reacional para o processo de degradação do fármaco.

Também se testou o efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ao meio reacional, o qual pode ser aplicado como aceptor de elétron para evitar o processo de recombinação elétron e lacuna, aumentando assim a eficiência do processo (MALATO et al., 2009). Vale ressaltar que a concentração teórica para total mineralização do CFC pode ser calculada através da reação entre o composto-alvo e o H_2O_2 (Equação 33).



A partir da Equação 33, tem-se que são necessários 27 mol de H_2O_2 para mineralizar 1 mol de CFC. Assim, para 3 μmol de CFC, são necessários 81 μmol de H_2O_2 (2,8 mg L^{-1}). Desta forma, de acordo com a concentração teórica de H_2O_2 calculada, elegeu-se diferentes concentrações de H_2O_2 (0,7; 1,4; 2,8 e 5,6 mg L^{-1}) para avaliar a influência da adição deste oxidante ao meio reacional quando aplicado as melhores condições para a concentração de TiO_2 e pH durante 30 min de radiação UV-A.

Baseando-se nos resultados encontrados na otimização da degradação do CFC pelo processo de fotocatalise heterogênea em água deionizada, buscou-se encontrar as melhores condições experimentais para a degradação deste fármaco em água de rio e efluente de ETE. O procedimento para estas etapas se deu de forma semelhante ao que foi utilizado para água deionizada. Primeiramente, realizou-se um teste preliminar no qual avaliou-se a degradação do CFC em água de rio ao se aplicar 100 mg L^{-1} e 30 min de reação, no qual coletou-se amostras em 0, 2, 5, 10, 20 e 30 min. Entretanto, uma vez que estas matrizes apresentam diversas espécies interferentes, tais como matéria orgânica e íons inorgânicos, os quais são sequestradores de radicais hidroxila, o tempo de reação necessário para total degradação do fármaco foi maior do que aquele aplicado para água deionizada (VAN DOORSLAER et al., 2015). Sendo assim, para os experimentos em água de rio, avaliou-se o perfil de degradação do CFC durante 120 min de radiação, no qual coletou-se amostras para injeção no HPLC em 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min. Enquanto que foi-se utilizado 240 min de reação para o efluente de ETE, devido a maior complexidade do mesmo. Em efluente de ETE, as amostras para HPLC foram retiradas em 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min. Vale ressaltar que também efetuou-se um teste preliminar para determinar se haveria necessidade de maior tempo de reação em efluente de ETE. Neste caso, avaliou-se a degradação do CFC em efluente de ETE durante 120 min, o que mostrou necessidade de maior tempo de radiação.

Para água de rio, as concentrações de TiO_2 avaliadas foram: 50, 100, 200, 250 e 300 mg L^{-1} , enquanto que para efluente de ETE avaliou-se as concentrações 150, 250, 450 e 650 mg L^{-1} . Assim como avaliado em água deionizada, a influência dos processos de fotólise e de adsorção e dessorção (aplicando a melhor concentração de fotocatalisador encontrada) também foram avaliadas em ambas as matrizes.

De forma similar, aplicou-se diferentes pHs iniciais ao processo de fotodegradação na presença da melhor concentração de TiO_2 encontrada para ambas as matrizes. Para água de rio, avaliou-se os pHs: 3,50; 6,30 (natural) e 10,00 durante 120 min de reação, enquanto que para efluente de ETE, testou-se os pHs iniciais: 3,50; 5,70 e 7,00 (natural da matriz) durante 240 min de radiação.

O efeito da adição de H_2O_2 também foi testada, entretanto, devido a presença de matéria orgânica e íons inorgânicos, elegeu-se diferentes concentrações deste reagente para cada matriz. Para água de rio, as concentrações de H_2O_2 testadas foram de 2,8; 5,6; 11,2 e 22,4 mg L^{-1} , enquanto que para ETE aplicou-se 10; 25; 50 e 75 mg L^{-1} deste agente oxidante.

Assim como para água deionizada, em cada parâmetro operacional observou-se os perfis de degradação obtidos e os dados cinéticos calculados (tempo de meia-vida e constantes cinéticas), de forma a se escolher as melhores condições a serem aplicadas.

4.5. Análises Químicas

4.5.1. CFC

A concentração do fármaco CFC foi monitorada usando um cromatógrafo líquido de alta eficiência LC-6AD (SHIMADZU), equipado com um detector UV-DAD, modelo SPD-M20A (SHIMADZU), disponível no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU.

Para as análises, utilizou-se como fase estacionária uma coluna Phenomenex[®] C-18 (Luna 5 μm , 250 x 4,6 mm), e como fase móvel, água e metanol, em uma proporção 50%:50% (v/v). Em cada injeção, 20 μL da amostra foram eluídos isocraticamente a uma vazão de 1 mL min^{-1} .

As curvas analítica de calibração do fármaco em cada matriz avaliada foram feitas através da injeção no cromatógrafo de soluções de CFC a diferentes concentrações, preparadas a partir de uma solução estoque do fármaco de concentração 4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em balões volumétricos de 10 mL para cada concentração.

4.5.2. Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

O decaimento de COD foi realizado por um analisador de carbono (SHIMADZU TOC- VCPH/ CPN equipado com um injetor automático ASI-V). Neste equipamento, é realizado a medida do carbono total (CT) e do carbono inorgânico (CI). Desta forma, pela subtraindo-se a medida de CI do valor de CT, gera-se a medida direta de carbono orgânico total (COT).

Para a análise de CT, tem-se que a amostra é levada a combustão catalisada por platina adsorvida em alumina a uma temperatura de 680 °C. O dióxido de carbono liberado é

então analisado por absorção em infravermelho, no qual o pico gerado é proporcional à concentração de CT da amostra.

Já a análise de CI é realizada em outro compartimento do equipamento, no qual há adição de ácido fosfórico 25% (v/v) às amostras sob fluxo constante de ar sintético de alta pureza. Com a redução do pH e borbulhamento de ar, tem-se a produção de CO₂, formado a partir de carbono inorgânico da amostra, ou seja, de carbonatos e bicarbonatos. O gás gerado é direcionado ao detector de infravermelho, o qual gera um pico que tem sua área proporcional ao CI da amostra.

Para este teste, em determinados tempos de reação para os experimentos otimizados de fotocatalise heterogênea nas matrizes avaliadas, assim como para os experimentos de fotólise, um volume de 20 mL de amostra foi coletado e filtrado em membrana com poros de 0,45 µm para a avaliação da mineralização. Vale ressaltar que devido às amostras serem filtradas, determinou-se carbono orgânico dissolvido (COD).

Para o experimento em água deionizada, esta análise foi realizada utilizando uma maior concentração de CFC (20 µmol L⁻¹), sendo coletadas e filtradas alíquotas antes do início do experimento e após 60, 120 e 180 min para os processos de fotocatalise heterogênea (aplicando-se os parâmetros otimizados para a menor concentração de CFC) e para fotólise. Já nas matrizes de água de rio e efluente de ETE, avaliou-se a mineralização utilizando 3 µmol L⁻¹, uma vez que nas matrizes há presença de matéria orgânica, o que eleva o valor de COD. Sendo assim, foram coletadas e filtradas alíquotas em 0, 40 e 120 min de reação nos experimentos em água de rio e em 0, 30, 150 e 240 min de reação para os experimentos em ETE.

É importante dizer que para estas análises, foi-se necessário preparar curvas analíticas para a determinação de CT, sendo utilizado como padrão o biftalato de potássio e para determinação de CI, utilizando bicarbonato de sódio e carbonato de sódio como padrões da curva.

4.5.3. Identificação dos produtos de transformação por Cromatografia Líquida de Ultra-Eficiência (do inglês UHPLC- Ultra High Performance Liquid Chromatography)

Os produtos de transformação (PTs) do CFC gerados na condição otimizada em água deionizada foram monitorados usando um cromatógrafo líquido de ultra eficiência (SHIMADZU Nexera X2) conectado a um espectrômetro de massas com analisador híbrido quadrupolo- tempo de voo QTOF (Bruker Daltonics, Impact II). Utilizou-se uma coluna

analítica Shim-pack XR ODS III (2,0 mm x 50 mm x 1,6 µm), termostaticada a 30°C.

Como fase móvel, foi-se utilizado uma mistura de acetonitrila acidificada com ácido fórmico a 0,1% (A) e água também acidificada com 0,1% de ácido fórmico (B) sob um fluxo de 0,3 mL min⁻¹. Para as análises, aplicou-se um modo gradiente, tendo como condição inicial 10% A, a qual foi mantida por 1 min, aumentando para 90% A até 8 min. Tal proporção foi mantida por 2 min, retornando a condição inicial em 2 min, a qual novamente foi mantida por 3 min.

O espectrômetro de massa QTOF foi operado em modo de ionização negativa sob as seguintes condições: capilar de 2500 V, nebulizador a 3 Bar, fluxo do gás secante em 9 L min⁻¹, temperatura do gás 190 ° C. Em todas as análises, o volume de injeção foi de 10 µL. As amostras injetadas foram previamente filtradas com filtro de 0,22 µm. O sistema QTOF MS opera em modo de aquisição de dissociação induzida por colisão de banda larga (do inglês broadband collision-induced dissociation- bbCID), o qual fornece espectros MS e MS/MS ao mesmo tempo. Todas as informações de MS foram registradas na faixa m/z entre 55–1000 com uma taxa de varredura de 2 Hz. O modo bbCID permite trabalhar com duas energias de colisão diferentes: uma com baixa energia de colisão de 10 eV para espectros MS adquiridos, e outra que aplica uma energia de colisão alta de 20 eV para obter espectros MS/MS. Os dados da análise dos PTs foram processados com o software DataAnalysis 4.2. A composição elementar e a equivalência de dupla ligação (do inglês doublebound equivalency- DBE) foram selecionadas. Na maioria dos casos, possíveis composições elementares para íons com um desvio de ± 5 ppm foram atribuídas.

4.5.4. H₂O₂

A concentração do peróxido de hidrogênio residual foi determinada usando o método espectrofotométrico no qual se é aplicado oxalato de titânio. Neste método, o oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado (C₄K₂O₉Ti. 2H₂O) reage com o peróxido de hidrogênio em meio ácido (Equação 34). Esta reação forma como produto o ácido pertitânico (H₂TiO₄), o qual apresenta coloração amarelada e comprimento de máxima absorvância em 400 nm (EISENBERG, G., 1943).



Este método foi adotado uma vez que apresenta baixo limite de detecção ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) reportado pela literatura (USP TECHNOLOGIES, 2015).

4.5.5. *Análise ecotoxicológica de amostras aquosas para bactéria Vibrio fischeri*

A toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* foi feita pela medida da emissão de luminescência deste organismo-teste após 30 min de exposição às alíquotas das matrizes (água deionizada, água bruta de rio e efluente de ETE) contendo o antibiótico CFC antes, durante e depois da aplicação do processo de fotocatalise heterogênea, conforme previsto pela ABNT NBR 15411-3: Ecotoxicologia aquática – Determinação do efeito inibitório de amostras sobre a emissão da bioluminescência de *Vibrio fischeri*. Vale ressaltar que os resultados de emissão obtidos após o tempo de exposição são comparados à medida de um controle não tóxico para a bactéria, sendo este uma solução de NaCl 2% (m/v) e com uma referência tóxica para o organismo, sendo esta uma solução de Cr^{6+} de concentração $14,89 \text{ mg L}^{-1}$ (ABNT, 2012).

Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados utilizando uma estação de trabalho EasyTox[®] ET-400, composta por: um luminômetro portátil para a medida de bioluminescência (BioFix[®] Lumi-10); um módulo de incubação térmica para a incubação de cubetas a temperatura controlada de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ (EasyCool H32), um software que é acoplado ao equipamento que recebe os dados de leitura automaticamente, gerando assim os resultados (EasyData v.1.0) e um kit de bactérias liofilizadas (kit BIOLUX[®] Lyo-5) com tampão de reativação.

Antes de se iniciar os ensaios, ligou-se o luminômetro e a incubadora EasyCool[®], a fim de se estabilizar a temperatura em $15 \text{ }^\circ\text{C}$. É importante dizer que antes da realização dos testes, ajustou-se o pH das amostras em uma faixa de 6,0 a 8,0 (idealmente 7,0). Tal ajuste foi realizado com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl). Além disto, o ajuste da salinidade foi feito pela solubilização de uma massa adequada de cloreto de sódio (0,1000 g) em 5 mL de amostra, de forma a se obter uma solução de NaCl 20 g L^{-1} .

Para a realização dos ensaios de ecotoxicidade, inicialmente, reativou-se a bactéria. Para isto, transferiu-se 1 mL de tampão de reativação gelado para uma ampola com a massa liofilizada de bactéria do freezer. Com o auxílio de uma micropipeta, homogeneizou-se a suspensão de forma a não formar bolhas e em seguida, transferiu-se a suspensão para uma cubeta da incubadora, deixando-a em repouso por 5 min.

Após o tempo de reativação, preparou-se uma solução diluída 11 vezes com solução salina em uma cubeta já termoe estável. Para tal, adicionou-se 1,8 mL de solução salina e 0,180 mL da bactéria reativada e se aguardou 15 min. Vale ressaltar que após a diluição, homogeneizou-se a solução diluída como realizado durante a reativação, evitando-se formar bolhas. Além disto, armazenou-se o restante da suspensão bacteriana reativada na geladeira para posterior uso.

Após o tempo de repouso, transferiu-se 0,1 mL da solução bacteriana diluída para as cubetas já termoe estáveis na incubadora. Vale ressaltar que se deixou o sistema em repouso por mais 15 min. Em seguida, efetuou-se a primeira leitura da bioluminescência da bactéria (sem o contato com as amostras). Vale ressaltar que após a leitura inicial, adicionou-se nas cubetas contendo 0,1 mL da suspensão bacteriana diluída, 0,9 mL de amostra.

Após a adição das amostras, aguardou-se 15 min e realizou-se a leitura da bioluminescência da bactéria após 15 min de exposição às amostras. Esperou-se mais 15 min e realizou-se a leitura final, correspondente a 30 min de exposição.

Os resultados obtidos consideram a redução da luminescência do organismo-teste após 30 min de contato com a amostra. Além disto, é levado em consideração as alterações nas medidas do controle atóxico (solução NaCl 2%) após o mesmo tempo de exposição, efetuando assim um fator de correção. Vale ressaltar que, de acordo com a Norma ABNT NBR 15411-3: 2012, para a validação do ensaio a inibição percentual de luminescência da referência tóxica (no caso, solução de Cr^{6+} 14,89 mg L⁻¹) após 30 min de exposição deve estar entre 20% e 80%.

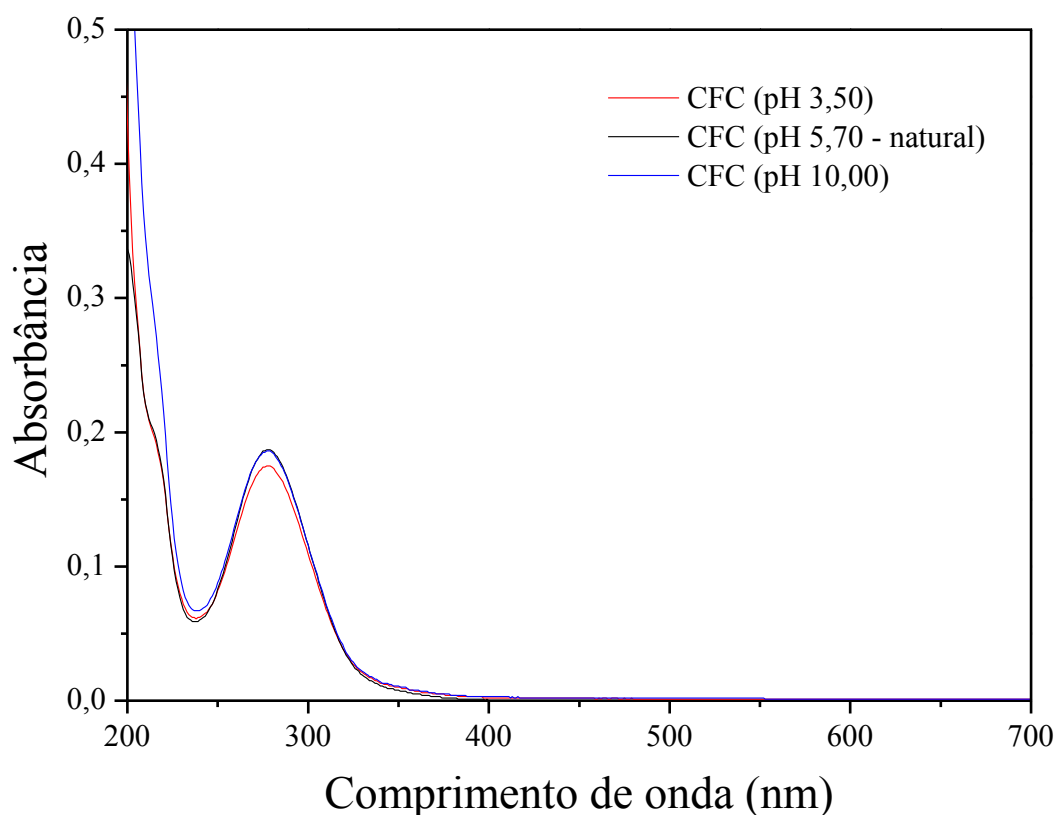
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Método cromatográfico (HPLC-DAD) para determinação do fármaco CFC

Primeiramente, a fim de se obter a banda de máxima absorção do composto-alvo para posterior determinação e quantificação do fármaco por análises cromatográficas, preparou-se uma solução de CFC $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ em água deionizada e se efetuou a varredura do espectro de absorção (de 190 nm a 700 nm). Além disto, também foi avaliada a influência do pH no espectro de absorção do fármaco CFC. Para isto, efetuou-se também varreduras para os espectros de absorção do CFC em meio ácido (pH 3,50) e meio básico (pH 10,00) com o intuito de se observar possíveis deslocamentos de banda de absorção. É importante ressaltar que para tal análise se utilizou como branco água deionizada e cubetas de quartzo.

Os espectros de absorção obtidos são apresentados na Figura 9.

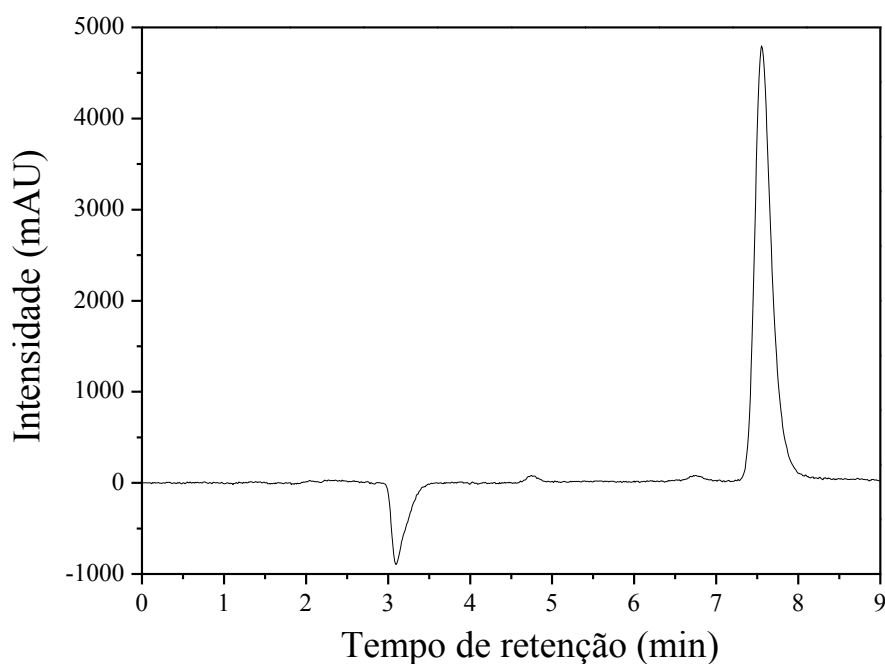
Figura 9- Espectro de absorção do fármaco CFC ($20 \mu\text{mol L}^{-1}$ em água deionizada) em diferentes pHs.



Pela Figura 9, observa-se que o comprimento de onda de máxima absorção para o fármaco CFC é 277 nm, sendo este, portanto, adotado para o monitoramento da concentração do fármaco por cromatografia. Além disto, nota-se que não houve deslocamento de banda de máxima absorção em meio ácido e em meio básico.

Como relatado por Ricardo (2017), quando utilizado uma coluna cromatográfica com fase estacionária C18, a melhor proporção da fase móvel água e metanol para a determinação de CFC é 50:50, a uma vazão de 1 mL min⁻¹. Nestas condições, o tempo de retenção (tr) do fármaco em questão é de 7,5 ± 0,1 min. A Figura 10 apresenta o cromatograma obtido quando estas condições foram aplicadas para 3 µmol L⁻¹ de CFC em água deionizada. É importante ressaltar que este método cromatográfico também foi utilizado para as matrizes reais (água superficial e efluente de ETE), nas quais o fármaco também foi detectado no mesmo tempo de retenção mencionado.

Figura 10- Cromatograma para o fármaco CFC (3 µmol L⁻¹ em água deionizada).



Fonte: O Autor, 2018.

Pela Figura 10, percebe-se que o tempo morto da coluna é de aproximadamente 3 min. Sendo assim, o método cromatográfico escolhido é adequado, uma vez que garante um intervalo de tempo entre o pico do composto-alvo e o tempo morto da coluna. Vale ressaltar que este intervalo é importante, pois durante as reações de degradação avaliadas, produtos

intermediários são formados, os quais também serão visualizados no cromatograma (usualmente em menores tempos de retenção).

A partir do método cromatográfico definido, avaliou-se a degradação do antibiótico CFC em água deionizada, água superficial e efluente de ETE pelo processo de fotocatalise heterogênea.

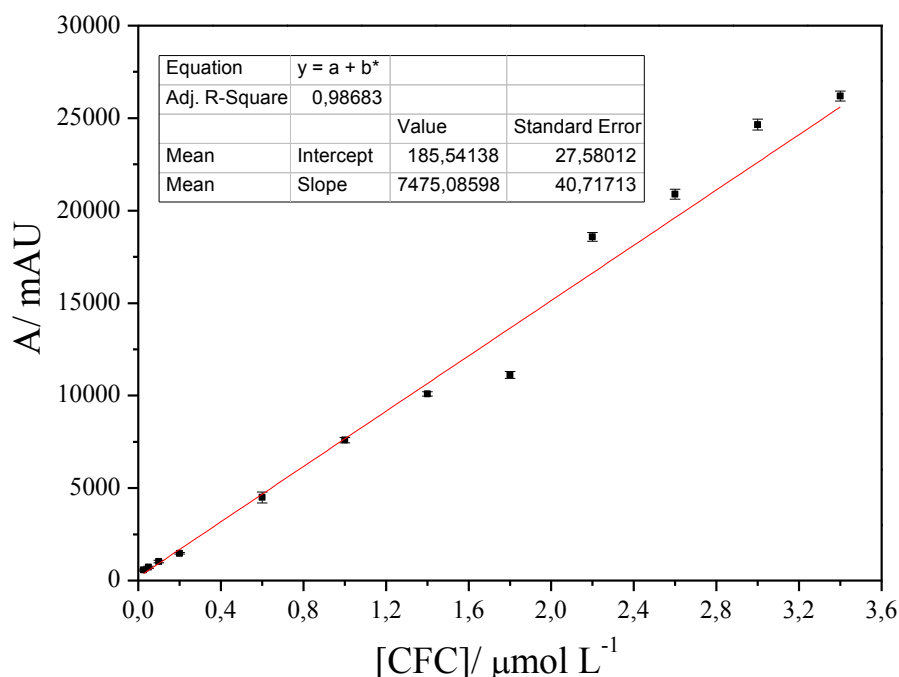
Inicialmente, escolheu-se otimizar o processo em água deionizada, isto pois, nesta matriz não há presença de interferentes para as reações de degradação e, portanto, as condições ótimas nesta matriz permitem avaliar o perfil de degradação do CFC isoladamente.

5.2. Experimentos em água deionizada

5.2.1. Curva analítica de calibração em água deionizada

A partir do método cromatográfico definido no item 5.1, fez-se uma curva analítica de calibração para a determinação do antibiótico CFC em água deionizada. Para isto, preparou-se 12 soluções padrão de concentrações entre 0,025 e 3,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$. É importante dizer que se procurou injetar valores baixos de concentração do analito de forma a ser verificado a menor concentração capaz de gerar sinal analítico. Desta forma, injetou-se 20 μL de cada uma destas soluções em um cromatógrafo Shimadzu LC-10 AD com detector UV-Vis SPD- 10A em 277 nm, equipado com uma coluna C18 de fase reversa Luna Phenomenex® (250 mm x 4,6 mm x 5 μm). Vale ressaltar que para cada concentração foi preparada e determinada o sinal obtido em triplicata.

A Figura 11 apresenta a curva de calibração obtida para o fármaco CFC, obtida através da relação entre área de pico cromatográfico e concentração.

Figura 11- Curva analítica de calibração para CFC em água deionizada.

Fonte: O Autor, 2018.

Considerando as figuras de mérito, a partir da curva analítica de calibração apresentada na Figura 11, é importante destacar o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ). O limite de detecção é definido como a menor concentração do analito que pode ser detectada com certo nível de confiança, porém não necessariamente quantificado. O LD pode ser calculado a partir dos parâmetros apresentados na Figura 11, como apresentado pela Equação 35 (SKOOG et al., 2006; INMETRO, 2016).

$$LD = \frac{3.3xs}{b} \quad (35)$$

Onde: s é o desvio-padrão da resposta do branco ou o desvio-padrão do menor nível da curva analítica, quando o branco não apresentar sinal. E b é o coeficiente angular, ou seja, a inclinação, da curva analítica.

Já o limite de quantificação (LQ) é definido como a menor quantidade do analito que pode ser determinada e quantificada com precisão e exatidão aceitáveis. O LQ pode ser determinado de várias formas. Uma destas formas é considerando os parâmetros da curva de calibração, como apresentado pela Equação 36, entretanto, o LQ também pode ser obtido a partir do LD, de acordo com a Equação 37 (INMETRO, 2016).

$$LQ = \frac{10xs}{b} \quad (36)$$

$$LQ = 3,3xLD \quad (37)$$

Desta forma, considerando os parâmetros da curva de calibração (Figura 11) e as Equações 35 e 37, os valores de LD e LQ calculados para o CFC são 0,012 e 0,040 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Nota-se que os valores obtidos para LD e LQ são baixos e podem não representar a realidade. Desta forma, buscou-se outro método para a determinação destas figuras de mérito. Para métodos instrumentais, é sugerido que o LD seja determinado pela razão sinal/ruído, uma vez que em cromatografia há presença sinal de ruído na linha base (INMETRO, 2016; ANVISA, 2017).

Neste método, compara-se o sinal gerado por amostras de baixas concentrações conhecidas do analito com o ruído do branco. Para que o analito possa ser determinado com confiança, uma relação sinal/ruído de 2:1 foi adotada, definindo, portanto a menor concentração a ser detectada (INMETRO, 2016). Sendo assim, dentre as concentrações testadas, verificou-se que o LD é 0,025 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Vale ressaltar que se injetou 7 vezes a solução de CFC nesta concentração, garantindo a detecção do sinal obtido. O LQ foi então recalculado, conforme a Equação 37, obtendo-se o valor de 0,082 μmol^{-1} .

Adotou-se, portanto, os valores de LD e LQ calculados pelo método sinal/ ruído, uma vez que estes consideram o ruído da linha base.

5.2.2. Otimização dos parâmetros operacionais do processo de fotocatalise heterogênea em água deionizada

Como mencionado, há vários fatores que podem influenciar na eficiência da fotodegradação de contaminantes por fotocatalise heterogênea, tais como: concentração do fotocatalisador, pH inicial, concentração inicial do composto-alvo, presença de aceptores de elétrons, intensidade da luz e entre outros (REZA; KURNY; GULSHAN, 2017). Desta forma, é importante avaliar estes parâmetros, buscando as melhores condições experimentais para o processo de degradação.

Neste trabalho, optou-se por trabalhar em temperatura ambiente e intensidade da luz constante (fornecida por duas lâmpadas de luz negra de 10 W), e avaliou-se a influência da concentração do fotocatalisador, do pH inicial da solução a ser tratada e o efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o qual é um acceptor de elétrons.

5.2.2.1. Avaliação da concentração de fotocatalisador

O primeiro parâmetro a ser avaliado foi a concentração do fotocatalisador TiO_2 . É importante dizer que o fotocatalisador aplicado foi o TiO_2 Degussa P-25, já que sua maior eficiência é relatada na literatura em relação aos outros fotocatalisadores e ao TiO_2 de fase única (BAGHERI; JULKAPLI, 2017).

De acordo com experimentos preliminares (dados não apresentados), foi possível perceber que a fotodegradação de $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ do antibiótico CFC por fotocatalise heterogênea atingiu concentrações abaixo do limite de quantificação em aproximadamente 30 min. Além disto, dentre as concentrações do fotocatalisador avaliadas, quando se foi utilizado 100 mg L^{-1} de TiO_2 , obteve-se um decaimento mais rápido do composto-alvo. Sendo assim, de modo a otimizar este parâmetro experimental, é importante avaliar concentrações do catalisador em níveis maiores e menores do que 100 mg L^{-1} , durante 30 min de reação. Portanto, as concentrações de TiO_2 testadas foram: 25, 50, 100, e 150 mg L^{-1} .

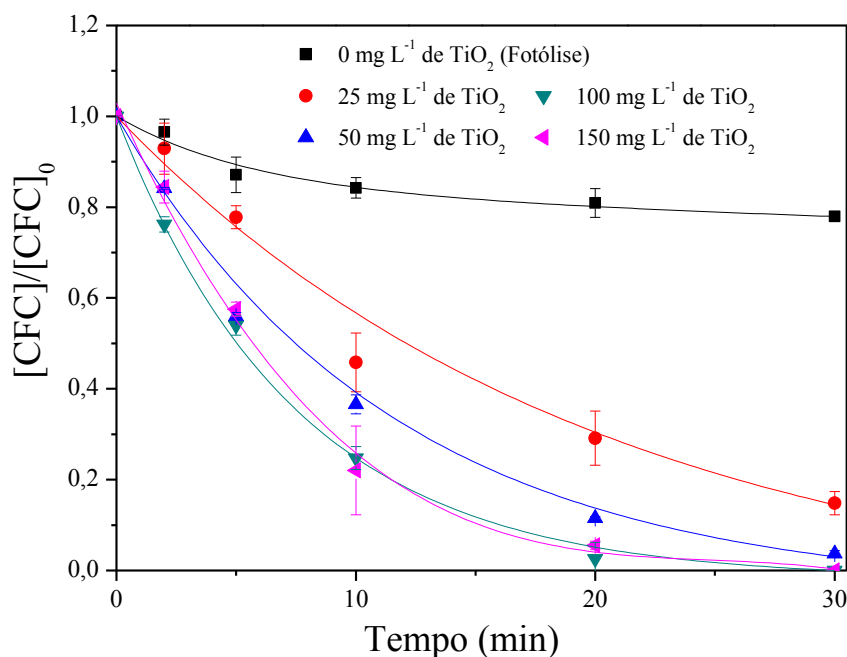
Uma vez que a otimização dos parâmetros operacionais (concentração de fotocatalisador e pH inicial) foi realizada de forma univariada, para estes experimentos nos quais buscou-se a melhor massa de TiO_2 a ser aplicada, utilizou-se a concentração inicial de $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC e o pH inicial foi fixado em (5,70), sendo este o pH natural da solução do fármaco.

Realizou-se também um experimento de fotólise direta, ou seja, irradiação da solução de CFC na ausência do catalisador, de forma a se avaliar a contribuição de apenas irradiação UV-A para a degradação do fármaco.

Nestes experimentos, mediu-se o pH da solução e coletou-se alíquotas para monitorar a concentração de CFC antes do início do experimento e após 2, 5, 10, 20 e 30 min de reação. Além disto, também é importante mencionar que tais experimentos foram realizados em duplicata, garantindo assim repetibilidade dos resultados.

A Figura 12 apresenta os perfis de degradação para as diferentes concentrações de fotocatalisador avaliadas, enquanto que a Tabela 2 mostra os valores de pH medidos durante a fotodegradação.

Figura 12- Degradação de CFC para diferentes concentrações de TiO_2 em água deionizada durante 30 min. **Condições iniciais:** $[\text{CFC}] = 3 \mu\text{mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,7$.



Fonte: O Autor, 2018.

Tabela 2- Valores de pH durante os experimentos de avaliação da concentração de TiO_2 em água deionizada.

t (min)	[TiO_2] (mg L^{-1})				
	0	25	50	100	150
0	$5,74 \pm 0,01$	$5,74 \pm 0,01$	$5,74 \pm 0,02$	$5,74 \pm 0,02$	$5,74 \pm 0,02$
2	NM	$5,25 \pm 0,00$	$5,40 \pm 0,38$	$5,24 \pm 0,18$	$4,96 \pm 0,06$
5	NM	$5,18 \pm 0,35$	$5,38 \pm 0,40$	$5,08 \pm 0,08$	$5,17 \pm 0,04$
10	NM	$5,15 \pm 0,05$	$5,18 \pm 0,24$	$4,93 \pm 0,01$	$5,12 \pm 0,16$
20	NM	$5,12 \pm 0,07$	$5,30 \pm 0,47$	$4,77 \pm 0,01$	$5,02 \pm 0,10$
30	$5,62 \pm 0,03$	$5,06 \pm 0,07$	$5,03 \pm 0,16$	$4,96 \pm 0,22$	$4,95 \pm 0,08$

NM: Não medido

Fonte: O Autor, 2018.

Pela Tabela 2 tem-se que o pH da solução fica ligeiramente mais baixo quando aplicado o processo de fotodegradação, entretanto, não há uma grande variação do mesmo após 30 min de tratamento para todas as condições avaliadas. Isto pode ser explicado pela oxidação das moléculas de água durante o processo de fotocatalise pelas lacunas (h^+_{BV}), as quais geram além de radicais hidroxila, os íons H^+ (Equação 6). Além disto, o processo de degradação do fármaco também pode gerar espécies de caráter mais ácido, uma vez que

também houve um ligeiro decréscimo de pH para o processo de fotólise do fármaco, sugerindo a formação de ácidos carboxílicos pela oxidação do composto-alvo.

Observando a Figura 12, percebe-se que pelo processo de fotólise utilizando a irradiação UV-A, apenas 22% do antibiótico CFC foi degradado. Entretanto, ao se aplicar o processo de fotocatalise heterogênea, ou seja, ao se adicionar o fotocatalisador na presença de irradiação UV-A, obteve-se maiores taxas de degradação do composto durante o mesmo tempo de reação. Isto é explicado pela presença de radicais hidroxila, os quais são espécies altamente reativas e não seletivas formadas durante o processo de oxidação avançada utilizado, como representado pelas Equações 6 e 7 (AHMED et al., 2011).

Sabe-se que a dosagem de TiO_2 é um fator importante para os processos fotocatalíticos, e que a quantidade ótima de fotocatalisador a ser adicionado depende da natureza do composto orgânico, assim como da geometria do reator (CHATZITAKIS et al., 2008). Pela Figura 12, tem-se que ao aumentar a concentração de TiO_2 , há inicialmente um maior decaimento da concentração de CFC em um mesmo tempo analisado. Por exemplo, ao se utilizar 25 mg L^{-1} de TiO_2 , aproximadamente 85% do antibiótico é degradado após 30 min, entretanto, quando 50 mg L^{-1} do mesmo catalisador é empregado, tem-se aproximadamente 96% de degradação do antibiótico. Isto pode ser explicado pela maior área superficial e, conseqüentemente, maior adsorção de fótons para maiores dosagens de fotocatalisador, resultando em maiores taxas de degradação (AHMED et al., 2011; REZA; KURNY; GULSHAN, 2017).

Por outro lado, altas concentrações do fotocatalisador também podem ocasionar efeitos negativos para o processo. Isto se deve ao maior grau de opacidade do meio reacional, o que dificulta a penetração da luz, logo, diminuindo a eficiência. Além disto, em grandes quantidades deste reagente, pode haver aglomeração de partículas, o que diminui os sítios ativos e também as taxas de degradação, assim como o aumento das taxas de recombinação elétron/ lacuna e de reações como a recombinação dos radicais hidroxila que podem prejudicar o processo (REZA; KURNY; GULSHAN, 2017).

Entretanto, nota-se pela Figura 12 que as eficiências do processo para 50, 100 e 150 mg L^{-1} de TiO_2 são semelhantes. Sendo assim, para a escolha da concentração ótima de TiO_2 , foi-se necessário avaliar também alguns parâmetros cinéticos (constantes cinéticas e tempo de meia-vida). É importante ressaltar que para todas as condições avaliadas, a oxidação fotocatalítica do CFC seguiu uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem, como já havia sido relatado na literatura por Chatzitakis e colaboradores (2008) e por Zhang e colaboradores (2018).

Para os cálculos das constantes cinéticas aparente de pseudo-primeira ordem (k_{ap}), é necessário realizar uma regressão linear com os dados experimentais, de acordo com a Equação 38. O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) é aquele tempo necessário para que a concentração seja a metade do valor inicial. Para reações de pseudo primeira-ordem, este parâmetro cinético pode ser obtido pela Equação 39 (ZHANG et al., 2018, ATKINS; JONES, 2012).

$$-\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right) = k_{ap}t \quad (38)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_{ap}} \quad (39)$$

Na Equação 38, tem-se que $[C]$ é a concentração do analito em determinado tempo t e $[C]_0$ é a concentração inicial do mesmo. Além disto, vale ressaltar que pela Equação 39, percebe-se que quanto maior k_{ap} , menor será o tempo de meia-vida, indicando uma maior cinética de reação.

A Tabela 3 apresenta os valores de k_{ap} para as concentrações de fotocatalisador testadas, assim como os respectivos coeficientes de correlação linear (R^2) e tempos de meia-vida.

Tabela 3- Constantes cinéticas (k_{ap}) e $t_{1/2}$ para as reações de pseudo primeira ordem características da degradação do CFC na presença de diferentes massas de TiO_2 em água deionizada.

$[TiO_2]$ (mg L ⁻¹)	k_{ap} (min ⁻¹)	R^2	$t_{1/2}$ (min)
0	0,008	0,8178	91
25	0,064	0,9896	11
50	0,11	0,9981	6,2
100	0,18	0,9830	3,8
150	0,15	0,9945	4,6

Fonte: O Autor, 2018.

A partir dos dados cinéticos (Tabela 3), nota-se que quando aplicados 100 mg L⁻¹, o valor de k_{ap} (0,18 min⁻¹) é maior do que aqueles para 50 e 150 mg L⁻¹ de TiO_2 (0,11 e 0,15 min⁻¹, respectivamente). Logo, pode-se inferir que a condição experimental que propiciou uma maior cinética de degradação é aquela na qual se foi aplicado 100 mg L⁻¹ de TiO_2 .

Portanto, tal concentração foi determinada como concentração ótima para este catalisador e será usada nos próximos experimentos de fotocatalise heterogênea em água deionizada.

Sabe-se que o CFC pode sofrer processo de adsorção e dessorção na superfície do catalisador, e isto pode influenciar na remoção de CFC. Desta forma, é interessante avaliar a contribuição deste processo.

Para isso, em béquer contendo 100 mL da solução de CFC $3 \mu\text{mol L}^{-1}$, foi adicionado uma massa de catalisador de modo a se obter uma concentração de 100 mg L^{-1} de TiO_2 . Vale ressaltar que este teste foi realizado em triplicata. Com o intuito de analisar apenas interação do fármaco com a superfície do fotocatalisador, tais suspensões foram mantidas no escuro e sob a mesma velocidade de agitação magnética dos experimentos realizados anteriormente. Após 30 min de contato, alíquotas foram coletadas, filtradas em membranas de $0,45 \mu\text{m}$ e posteriormente injetadas no HPLC.

Verificou-se com este teste que apenas $1,06\% \pm 0,48$ de CFC sofre adsorção ao catalisador, e, portanto, não há influência deste processo para a fotodegradação do antibiótico em questão. A fim de se explicar esta baixa interação entre as moléculas de CFC e a superfície das partículas de TiO_2 , deve-se considerar as cargas presentes na superfície do catalisador, assim como o equilíbrio de protonação e desprotonação do composto-alvo.

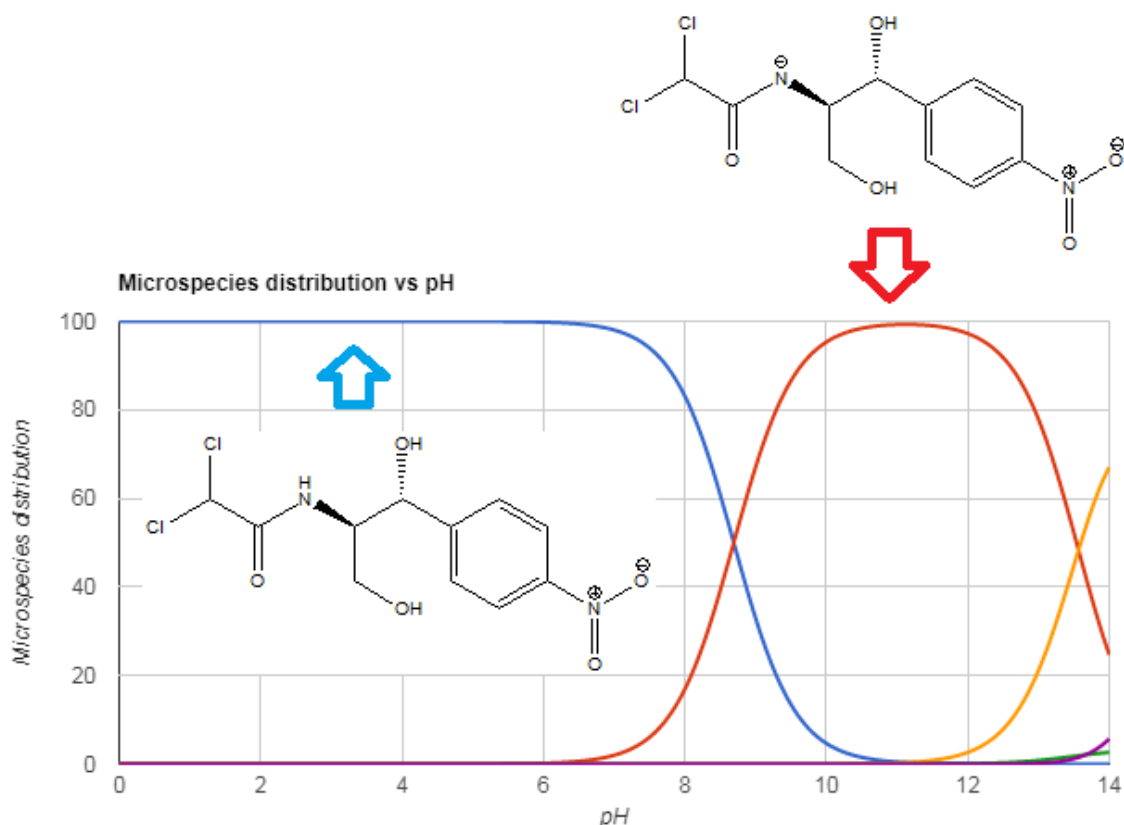
Sabe-se que dependendo do pH do meio, as partículas de TiO_2 apresentam cargas positivas ou negativas em sua superfície. Para o TiO_2 Degussa P25, tem-se que o ponto de carga zero (PZC- point of zero charge), ou seja, quando não há cargas na superfície do fotocatalisador, é em pH 6,25 (AHMED et al., 2011; SARATALE et al., 2014). Sendo assim, para valores de $\text{pH} < \text{PZC}$, as partículas do catalisador podem ser protonadas (Equação 19) e portanto, apresentam carga positiva. Já em meio básico ($\text{pH} > \text{PZC}$), estas estarão com carga negativa (Equação 20).



O pH inicial da solução de CFC é menor que o PZC, logo, tem-se que parte das partículas em suspensão de TiO_2 estarão com carga positiva (AHMED et al., 2011).

Já as estruturas do CFC em função do pH são apresentada pela Figura 13.

Figura 13- Estrutura do antibiótico CFC em diferentes pHs.



Fonte: Adaptado de <www.chemicalize.com>, 2018.

Pela Figura 13, tem-se que no pH utilizado para os experimentos realizados, aproximadamente 100% do CFC está presente em solução de forma neutra. Logo, isto sugere uma baixa interação entre as moléculas do fármaco e as partículas de fotocatalisador.

5.2.2.2. Avaliação do pH do meio reacional

Como mencionado anteriormente, o pH do meio reacional pode influenciar nas interações entre as partículas do fotocatalisador e as moléculas do composto-alvo, e, portanto, também influenciando na eficiência do processo fotocatalítico. Logo, é interessante avaliar o processo de degradação do fármaco por fotocatalise heterogênea em diferentes meios reacionais (sendo eles um meio mais ácido e um básico).

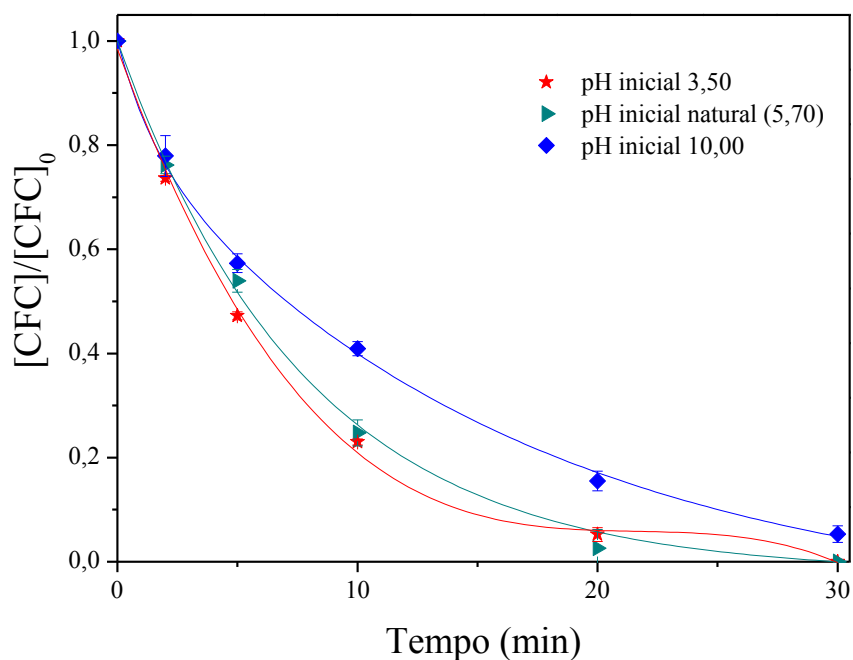
Sendo assim, para tal estudo, realizou-se experimentos em meio mais ácido (3,50) e em meio básico (10,0). Vale ressaltar que no meio básico tem também a mudança de carga das moléculas do composto-alvo, uma vez que neste pH se tem em solução aproximadamente 100% das moléculas de CFC carregadas negativamente (Figura 13).

Para estes experimentos, utilizou-se a concentração inicial de $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC e 100 mg L^{-1} de TiO_2 , uma vez que verificou-se previamente que esta seria a concentração ótima de fotocatalisador a ser aplicada.

Assim como para a avaliação de diferentes massas de catalisador, nestes experimentos, mediu-se o pH da solução e coletou-se alíquotas para monitorar a concentração de CFC antes do início do experimento e após 2, 5, 10, 20 e 30 min de reação. Tais experimentos também foram realizados em duplicata.

Na Figura 14, tem-se os perfis de degradação quando aplicados: pH natural da solução (5,70) e em meio mais ácido (pH 3,50) e básico (pH 10,00). Já a Tabela 4 mostra os valores de pH medidos durante o processo fotocatalítico.

Figura 14- Degradação de CFC em diferentes pHs em água deionizada. **Condições iniciais:** $[\text{CFC}] = 3 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: O Autor, 2018.

Tabela 4- Valores de pH durante os experimentos de avaliação do pH do meio reacional para água deionizada.

t (min)	Meio reacional		
	Meio mais ácido	Solução natural	Meio básico
0	3,51 ± 0,02	5,74 ± 0,02	10,01 ± 0,01
2	3,51 ± 0,03	5,24 ± 0,18	10,01 ± 0,01
5	3,52 ± 0,01	5,08 ± 0,08	10,00 ± 0,00
10	3,53 ± 0,00	4,93 ± 0,01	9,98 ± 0,01
20	3,51 ± 0,01	4,77 ± 0,01	9,90 ± 0,03
30	3,51 ± 0,01	4,96 ± 0,22	9,74 ± 0,06

Fonte: O Autor, 2018.

Analisando a Figura 14, tem-se que o decaimento da concentração de CFC em meio mais ácido (3,50) é similar ao perfil apresentado pela fotodegradação em pH natural da solução do fármaco. Tal fato pode ser explicado pela distribuição das espécies de CFC em ambos os pHs. De acordo com a Figura 13, nestes dois valores de pH, a espécie de fármaco predominante no meio reacional é a mesma. Logo, é esperado que para pH 3,50 e 5,70, o perfil de degradação seja semelhante.

Já em meio básico, tem-se uma eficiência menor do que para os outros pHs avaliados, atingindo aproximadamente 95% de remoção de CFC, enquanto para as outras condições a concentração do fármaco atinge valores abaixo do limite de quantificação.

Sabe-se que em pHs acima do PZC, as partículas de fotocatalisador são carregadas com carga negativa (Equação 20). Além disto, pela Figura 13, tem-se que a espécie predominante de CFC também é aquela carregada negativamente. Sendo assim, a repulsão eletrostática entre as moléculas de CFC e as partículas de fotocatalisador pode ser responsável pela menor eficiência de degradação em maiores valores de pH. Entretanto, é importante ressaltar que mesmo em meio básico, a eficiência do processo foi satisfatória, semelhante àquela observada nos outros valores de pH. Isto se deve ao fato de que o composto-alvo encontra-se pouco adsorvido ao fotocatalisador, e, portanto, a degradação do composto-alvo se dá pela oxidação por radicais hidroxila, os quais são gerados através da água adsorvida nas partículas do fotocatalisador (Equação 6) e reagem com o CFC em solução.

Estas observações também são comprovadas através dos dados cinéticos para estes experimentos, como apresentado na Tabela 5, na qual se percebe constantes cinéticas

similares para os pH 3,50 e 5,70, e uma menor constante cinética no meio básico, indicando assim, uma menor cinética de degradação, como mostra a Figura 14.

Tabela 5- Constantes cinéticas (k_{ap}) e $t_{1/2}$ para os experimentos de avaliação de pH no processo de fotocatalise heterogênea em água deionizada.

pH inicial	k_{ap} (min ⁻¹)	R ²	$t_{1/2}$ (min)
3,50	0,15	1,0000	4,7
5,70	0,18	0,9830	3,8
10,00	0,095	0,9970	7,3

Fonte: O Autor, 2018.

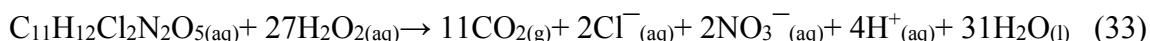
Zhang e colaboradores (2018) também observaram uma forte dependência entre as constantes cinéticas de degradação e o pH da solução. No trabalho mencionado, o fármaco (5 mg L⁻¹ de CFC) foi degradado utilizando 1 g L⁻¹ de TiO₂ em diferentes valores de pH, obtendo-se uma maior constante cinética de fotodegradação em pH 4,0 e uma menor remoção do fármaco em pH 8,0.

Como foi observado uma eficiência semelhante em pH natural da solução de CFC e em meio mais ácido (pH 3,50), escolheu-se como pH ótimo o natural da solução, uma vez que este evita o processo de acidificação para realizar a reação e posterior neutralização da solução para descarte. Portanto, para os próximos experimentos em água deionizada, manteve-se o pH natural da solução de CFC.

5.2.2.3. Avaliação do efeito da adição de acceptor de elétrons (H₂O₂)

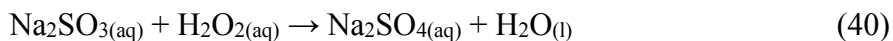
É relatado na literatura que a adição de agentes oxidantes inorgânicos pode evitar a recombinação elétron/ lacuna, a qual é um limitante do processo fotocatalítico, além de possibilitar maior geração de radicais hidroxila e compostos intermediários que aumentam a eficiência de degradação (AHMED et al., 2011). O peróxido de hidrogênio é utilizado para esta aplicação, por ser um reagente comum e relativamente barato (MALATO et al., 2009).

Desta forma, é interessante avaliar o efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ao meio reacional. Como mencionado no item 4.4.2.1, para estes experimentos se considerou a concentração teórica para total mineralização do antibiótico em questão pelo agente oxidante testado, a qual é calculada através da reação entre o composto-alvo e o H₂O₂ (Equação 33).



Como mencionado, a partir da Equação 33, para 3 μmol de CFC, são necessários 81 μmol de H_2O_2 (2,8 mg L^{-1}). É relatado na literatura que a adição do H_2O_2 pode ser benéfica ou não, dependendo da concentração aplicada deste reagente (REZA; KURNY; GULSHAN, 2017). Sendo assim, é necessário analisar a adição de concentrações abaixo daquela concentração teórica de H_2O_2 calculada, assim como maiores. Logo, foram realizados experimentos em duplicata para as diferentes concentrações de H_2O_2 (0,7; 1,4; 2,8 e 5,6 mg L^{-1}) quando aplicado as melhores condições para a concentração de TiO_2 (100 mg L^{-1}) e pH (natural da solução do antibiótico) durante 30 min de radiação UV-A.

Assim como para os experimentos realizados anteriormente, verificou-se o pH do meio reacional e retirou-se alíquotas para injeção no HPLC e posterior cálculo da concentração de CFC antes do início do experimento e após 2, 5, 10, 20 e 30 min de reação. É importante dizer que após filtrar as amostras para injeção no HPLC, adicionou-se sulfito de sódio (Na_2SO_3) para interromper a reação de oxidação, já que este reagente consome o peróxido residual (Equação 40).

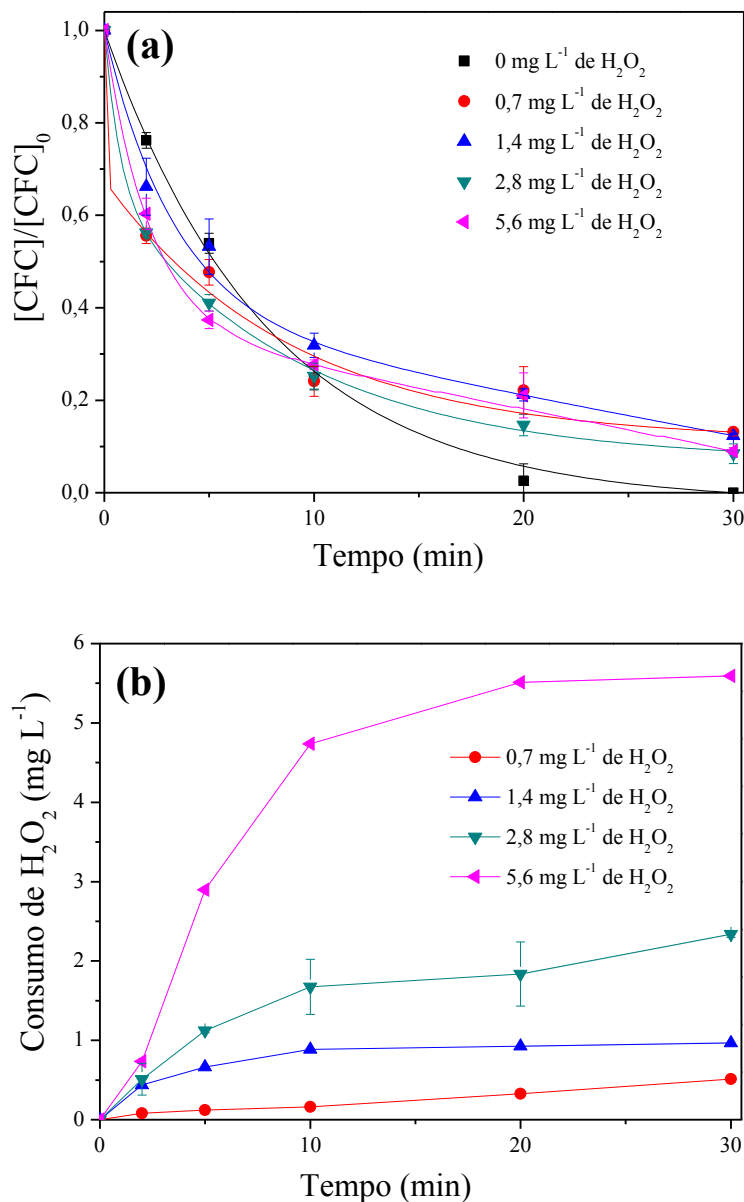


Assim, adicionou-se uma quantidade em excesso de sulfito de sódio em relação ao peróxido de hidrogênio, para que este fosse consumido e parasse a reação de oxidação.

Também foi realizada a determinação de peróxido residual pelo método do oxalato de titânio (item 4.5.2) nos mesmos intervalos de tempo, de forma a se avaliar o consumo deste reagente.

Com os dados obtidos, plotou-se o decaimento da concentração de CFC em relação ao tempo de radiação para as diferentes concentrações de H_2O_2 aplicadas, como representado na Figura 15a, assim como também se plotou o consumo de H_2O_2 (Figura 15b). Vale ressaltar que o pH da solução não sofreu alteração significativa durante o tempo de reação para todas as condições avaliadas.

Figura 15- (a) Avaliação do efeito da adição de H_2O_2 no processo de fotodegradação de CFC. (b) Consumo de H_2O_2 . **Condições iniciais:** $[\text{CFC}] = 3 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,70$.



Fonte: O Autor, 2018.

Pela Figura 15a, tem-se que ao se adicionar H_2O_2 , não houve sinergismo aparente deste reagente para a reação após 30 min de fotodegradação, para todas as concentrações avaliadas. Ao se adicionar $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ deste reagente, o processo se torna menos eficiente, removendo 86% do composto-alvo, enquanto que na ausência do oxidante inorgânico, a concentração de CFC atinge valores menores do que o LQ em 30 min. Entretanto, ao se aumentar a concentração de H_2O_2 adicionada para 1,4; 2,8 e $5,6 \text{ mg L}^{-1}$, o processo fotocatalítico remove 88, 92 e 91% de CFC respectivamente após 30 min.

Mesmo apresentando menores eficiências de degradação após 30 min de tratamento, nota-se também que nos primeiros minutos de reação houve maiores taxas de remoção de CFC na presença de H_2O_2 , em relação ao experimento realizado na ausência do oxidante auxiliar. Isto pode ser explicado por uma possível formação de uma maior quantidade de radicais hidroxila inicialmente (Equação 21), o que é justificado pelo consumo de H_2O_2 (Figura 15b). Todavia, este reagente pode modificar a superfície do catalisador, assim como pode agir como sequestrante de radicais hidroxila (Equação 24) ou lacunas fotogeradas (Equação 26), de forma a diminuir a eficiência da fotocatalise, explicando o efeito observado após 30 min. Além disto, reações de recombinação radicalar dos radicais hidroxila (Equação 25) também podem ocorrer, diminuindo a eficiência do processo (MALATO et al., 1998; MALATO et al., 2009).

Devido a este comportamento mencionado, calculou-se as constantes cinéticas e tempos de meia-vida, de modo a se analisar o efeito na cinética destes experimentos (Tabela 6).

Tabela 6- Constantes cinéticas (k_{ap}) e $t_{1/2}$ para a avaliação do efeito de H_2O_2 no processo de fotocatalise heterogênea em água deionizada.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1})	k_{ap} (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
0	0,18	0,9830	3,8
0,7	0,059	0,8616	12
1,4	0,065	0,9544	11
2,8	0,075	0,9384	9,2
5,6	0,069	0,9163	10

Fonte: O Autor, 2018.

De acordo com os dados cinéticos da Tabela 6, tem-se que a presença de peróxido de hidrogênio diminui a cinética de reação de fotodegradação. Estes resultados apresentados pela Figura 15a e Tabela 6 representam um comportamento diferente daquele observado por Chatzitakis e colaboradores (2008), no qual a adição de H_2O_2 propiciou maiores constantes cinéticas de degradação e, portanto, uma maior cinética para a fotodegradação de 50 mg L^{-1} de CFC na presença de 1 g L^{-1} de TiO_2 P-25 até uma concentração de 400 mg L^{-1} deste oxidante auxiliar.

Este comportamento distinto detectado pode ser explicado pela diferença de concentrações utilizadas nos dois estudos. Neste estudo, foi-se utilizado uma baixa

concentração de CFC $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,97 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto Chatzitakis e colaboradores (2008) estudaram a degradação de 50 mg L^{-1} de CFC. Tem-se relatado que concentrações baixas do composto-alvo, neste caso o fármaco CFC, o peróxido de hidrogênio pode facilmente inibir a taxa de remoção do contaminante (MALATO et al., 1998).

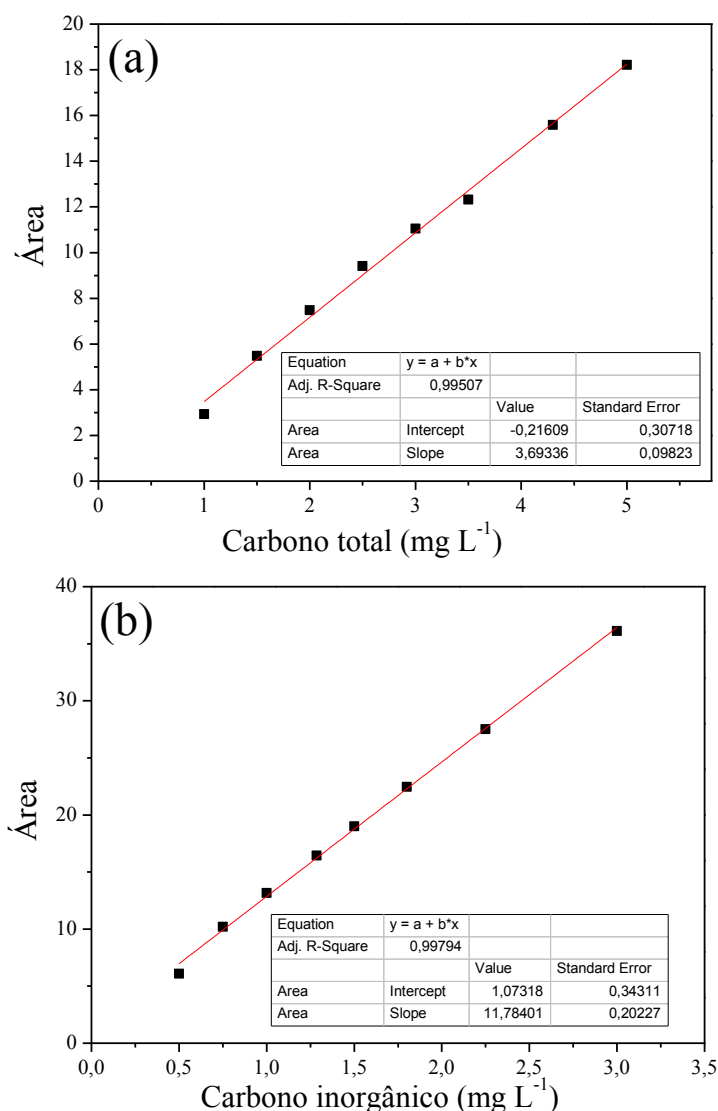
Logo, pode-se inferir que para a degradação de baixas concentrações de CFC em água deionizada, a adição de peróxido de hidrogênio não causa efeito de sinergismo para o processo.

5.2.3. Avaliação da mineralização

A fim de se avaliar a mineralização do CFC durante o tratamento por fotocatalise heterogênea, realizou-se análises de carbono orgânico dissolvido (COD). Entretanto, antes de efetuar os testes, foi-se necessário preparar uma curva de calibração para carbono total (CT), a partir do padrão biftalato de potássio, e para carbono inorgânico (CI), utilizando como padrão o bicarbonato de sódio e carbonato de sódio. Isto, pois, a medida do COD no analisador de carbono é gerada no equipamento pela subtração do valor de CT por CI.

Uma vez que os experimentos em água deionizada representam uma condição com baixo carbono orgânico dissolvido, preparou-se curvas de CT e CI em faixas mais baixas de concentração, sendo elas: de $1,0$ a $5,0 \text{ mg C L}^{-1}$ para CT e de $0,5$ a $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de CI. As curvas analíticas de calibração para CT e CI são apresentadas nas Figuras 16a e 16b, respectivamente.

Figura 16- Curva analítica de calibração para (a) Carbono total (1,0 a 5,0 ppm) e (b) Carbono inorgânico (0,5 a 3,0 ppm).



Fonte: O Autor, 2018.

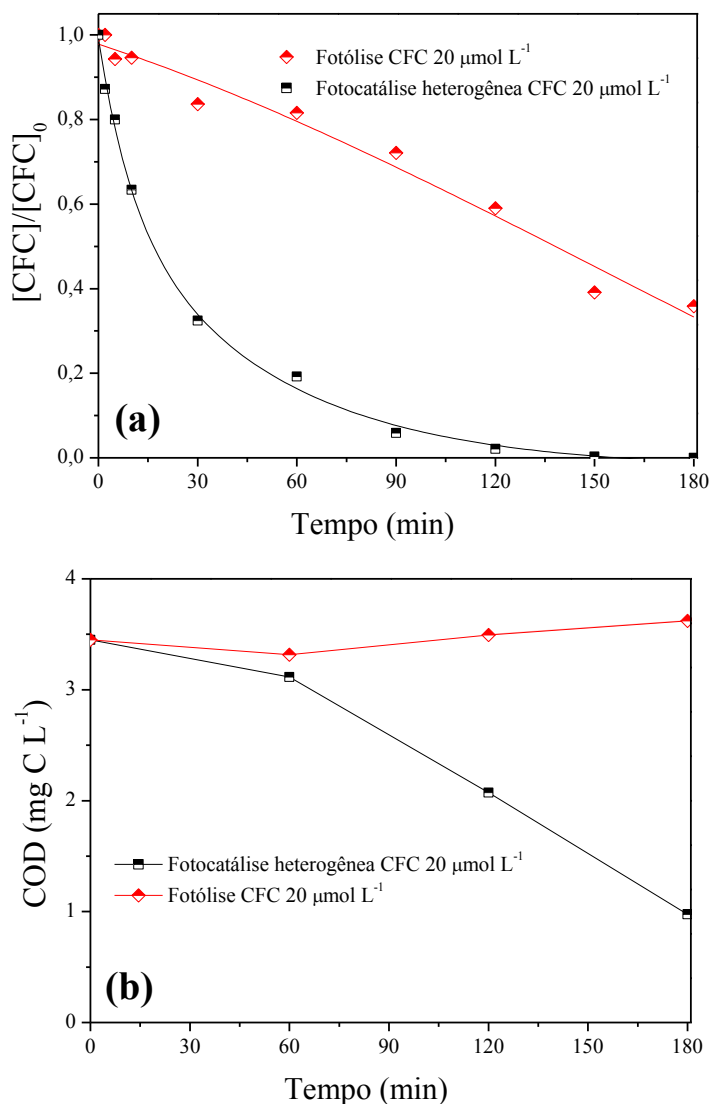
De acordo com os parâmetros das curvas analíticas apresentadas na Figura 16 e com a Equação 35, tem-se que os valores de LD para a determinação de CT e CI são $0,274 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,096 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Logo, de acordo com a Equação 37, os valores de LQ para CT e CI são $0,906 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,317 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Considerando a concentração inicial de CFC utilizada para os experimentos de otimização dos parâmetros operacionais em água deionizada, sendo ela de $3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, sabendo que na fórmula química do antibiótico em questão se tem 11 carbonos e que a massa atômica do carbono é de $12,01 \text{ g}$, pode-se calcular o carbono orgânico dissolvido teórico para esta solução de CFC.

Sabe-se que 1 mol de CFC tem 11 carbonos, logo 132,11 g de C. Portanto, em 3 μmol de CFC, tem-se 0,0004 g de C, ou seja, 0,4000 mg C L⁻¹. Tem-se que a concentração teórica de COD para a solução de CFC inicial é menor do que o LQ para a determinação de CT. Isto implica em erros na análise, e, portanto, para os experimentos utilizando 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC não foi realizada análise de COD.

Entretanto, tal análise pode ser efetuada quando se aplicando as condições otimizadas, ou seja, 100 mg L⁻¹ de TiO₂ e pH natural da solução (5,70), para a degradação de 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ CFC em água deionizada pelo processo de fotocatalise heterogênea e pelo processo de fotólise direta, sendo o perfil de degradação obtido apresentado na Figura 17a. Vale ressaltar que estas condições também foram utilizadas para a identificação dos produtos de transformação, já que uma maior concentração do composto-alvo irá formar produtos de transformação com maiores concentrações, sendo assim possível analisá-los por espectrometria de massas. Além disso, foi necessário um maior tempo de tratamento (180 min) para que se atingisse concentrações abaixo do LQ, sendo coletadas e filtradas amostras para injeção no HPLC em 0, 2, 5, 10, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min. O maior tempo de tratamento pode ser justificado, pois para a degradação de uma maior concentração de substrato, sob uma mesma quantidade de fotocatalisador e intensidade luminosa, um maior tempo de irradiação é necessário para a geração de maior quantidade de radicais hidroxila, além disto, o maior tempo de reação pode aumentar o efeito da fotólise, pois a degradação do composto-alvo pode também gerar outras espécies reativas, como radicais orgânicos (AHMED et al., 2011; WANG; LIN, 2012).

Nestes experimentos, foram coletadas e filtradas alíquotas de 20 mL de solução para a análise de COD antes de se iniciar os processos de tratamento e após 60, 120 e 180 min. Os resultados obtidos são dispostos na Figura 17b.

Figura 17-(a) Degradação de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC pelos processos de fotólise e fotocatalise heterogênea e **(b)** Mineralização para os processos de fotólise e fotocatalise heterogênea. **Condições iniciais:** $[\text{CFC}] = 20 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 5,70$.



Fonte: O Autor, 2018.

Pela Figura 17a, percebe-se que o processo de fotólise direta degradou aproximadamente 64% do antibiótico ao final do tratamento. Isto mostra uma maior contribuição do processo de fotólise para a eficiência do processo, a qual pode ser explicada pelo maior tempo de irradiação da solução. Entretanto, ao se observar a Figura 17b, tem-se que a fotólise, mesmo degradando eficientemente o CFC, não foi adequada para a mineralização do composto, uma vez que o carbono orgânico dissolvido (COD) permaneceu praticamente constante durante todo o tratamento (aproximadamente $3,50 \text{ mg L}^{-1}$ de COD).

Portanto, conclui-se que durante o tratamento da solução de CFC pelo processo de fotólise foram gerados produtos de transformação.

Já para o processo de fotocatalise heterogênea, o qual atingiu concentrações abaixo do LQ após 180 min (Figura 17a), tem-se 72% de mineralização ao final do tratamento (Figura 17b). Esta observação evidencia a vantagem de se utilizar o processo de fotocatalise heterogênea, o qual é capaz de obter maiores taxas de mineralização devido à presença de radicais hidroxila, os quais são muito reativos e oxidam compostos orgânicos de maneira não-seletiva (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Pela Figura 17b, nota-se também que durante os primeiros 60 min, o carbono orgânico dissolvido não decai de maneira rápida para o processo de fotocatalise heterogênea quando comparado aos posteriores tempos do mesmo tratamento. Pode-se inferir, portanto que durante a primeira hora de reação, produtos de transformação mais recalcitrantes, ou seja, de difícil mineralização, foram formados. Além disto, é importante dizer que mesmo obtendo-se boas taxas de mineralização, no processo de fotocatalise heterogênea ainda haverá produtos de transformação não mineralizados ao final do tratamento, indicando a necessidade da aplicação de um maior tempo de reação, a fim de se obter a conversão total do CFC e seus produtos de transformação em CO₂ e H₂O.

A partir dos dados de mineralização, tem-se que seria interessante a identificação dos produtos de transformação gerados durante o processo de fotocatalise heterogênea, assim como a análise da ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*, já que os produtos de transformação gerados podem ser apresentar maior ou menor toxicidade do que o composto-alvo (TROVÓ et al., 2009).

5.2.4. Identificação dos produtos de transformação para o processo de fotocatalise heterogênea por UHPLC-QTOF

A partir do experimento de fotocatalise heterogênea em água deionizada para degradar 20 µmol L⁻¹ de CFC, coletou-se alíquotas em determinados intervalos de tempo (0, 5, 8, 10, 30 e 180 min), sendo estas filtradas em membranas com tamanho de poro 0,22 µm e injetadas em um UHPLC-QTOF.

A Tabela 7 apresenta alguns dados importantes obtidos pela análise de UHPLC-QTOF, apresentando alguns produtos de transformação identificados e seus respectivos tempos de retenção (tr), assim como seus fragmentos obtidos pelos espectros de MS/MS.

Tabela 7- Dados obtidos pela análise de UHPLC-QTOF para o CFC e seus PTs.

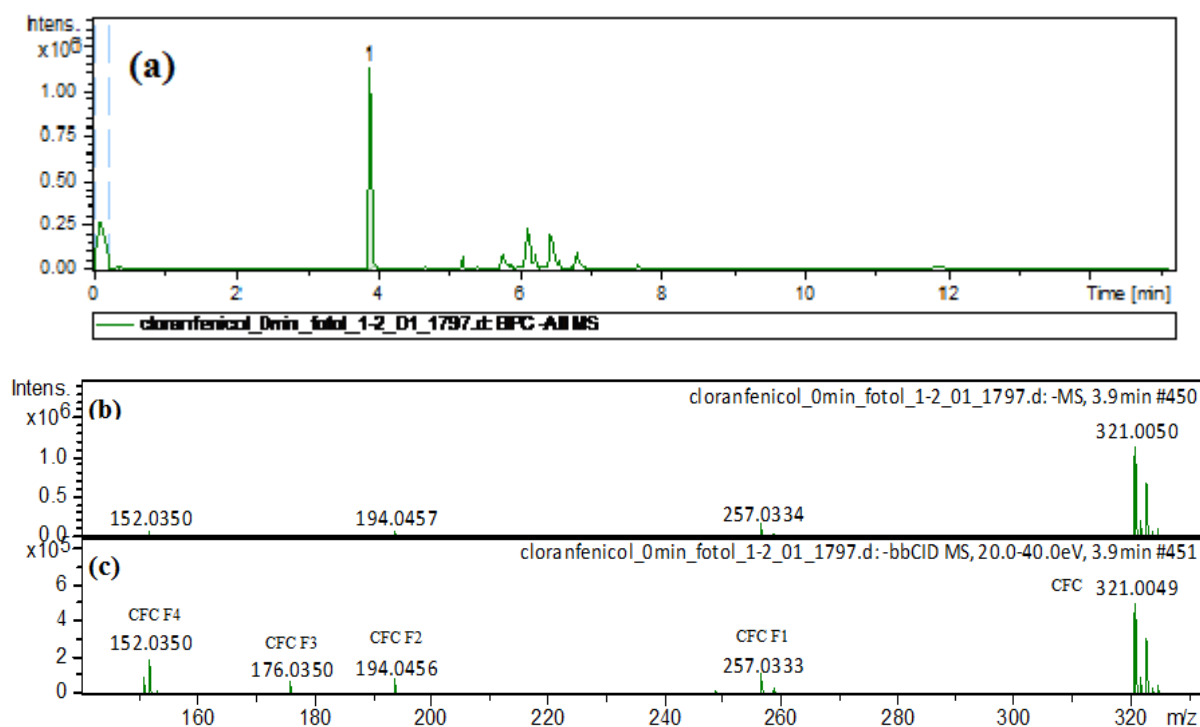
Composto	tr (min)	Íon molecular [M-H] ⁻	Massa Experimental	Massa calculada	Erro (ppm)	Msigma	DBE
CFC	3,9	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₅ ⁻	321,0050	321,0051	0,3	10,8	6,5
CFC F1		C ₁₀ H ₁₀ ClN ₂ O ₄ ⁻	257,0333	257,0335	0,5	5,1	6,5
CFC F2		C ₉ H ₈ NO ₄ ⁻	194,0456	194,0459	1,2	6,9	6,5
CFC F3		C ₉ H ₆ NO ₃ ⁻	176,0350	176,0353	1,7	6,8	7,5
CFC F4		C ₇ H ₆ NO ₃ ⁻	152,0350	152,0353	2,1	1,8	5,5
PT1	3,7	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₆ ⁻	336,9999	337,0000	0,0	14,5	6,5
PT1 F1		C ₁₁ H ₉ N ₂ O ₆ ⁻	265,0470	265,0466	-0,1	11,6	8,5
PT1 F2		C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₅ ⁻	237,0514	237,0517	0,3	17,6	7,5
PT1 F3		C ₉ H ₈ NO ₅ ⁻	210,0409	210,0408	1,4	17,3	6,5
PT1 F4		C ₉ H ₆ NO ₄ ⁻	192,0305	192,0302	1,8	ND	7,5
PT1 F5		C ₇ H ₆ NO ₄ ⁻	168,0300	168,0302	2,5	9,6	5,5
PT1 F6		C ₇ H ₄ NO ₃ ⁻	150,193	150,0197	2,8	24,5	6,5
PT2	3,8	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₆ ⁻	336,9997	337,0000	0,7	12,6	6,5
PT2 F1		C ₉ H ₉ N ₂ O ₄ ⁻	209,0575	209,0568	0,6	ND	6,5
PT2 F2		C ₇ H ₄ NO ₄ ⁻	166,0141	166,0146	2,7	101,1	6,5
PT3	4,5	C ₁₁ H ₉ Cl ₂ N ₂ O ₅ ⁻	318,9895	318,9894	0,4	29,5	7,5
PT3 F1		C ₁₀ H ₇ Cl ₂ N ₂ O ₄ ⁻	288,9784	288,9788	-2,7	24,1	7,5
PT3 F2		C ₁₀ H ₆ ClN ₂ O ₄ ⁻	253,0023	253,0022	-0,7	20,1	8,5
PT3 F3		C ₈ H ₅ N ₂ O ₃ ⁻	177,0301	177,0306	2,4	25,2	7,5
PT4	1,8	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ NO ₄ ⁻	292,0143	292,0149	1,9	151,9	5,5
PT4 F1		C ₁₀ H ₁₀ NO ₄ ⁻	208,0620	208,0615	-2,5	ND	6,5
PT5	3,45	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₇ ⁻	352,9951	352,9935	-0,7	10,1	6,5
PT5 F1		C ₉ H ₉ N ₂ O ₅ ⁻	225,0526	225,0517	2,2	14,4	6,5
PT5 F2		C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₆ ⁻	253,0468	253,0466	-0,6	ND	7,5
PT5 F3		C ₉ H ₆ NO ₅ ⁻	208,0252	208,0251	-0,2	9,2	7,5
PT5 F4		C ₇ H ₄ NO ₄ ⁻	166,0143	166,0146	1,7	ND	6,5
PT6	3,5	C ₇ H ₄ NO ₄ ⁻	166,0146	166,0146	0,7	6,7	6,5
PT7	3,7	C ₁₁ H ₉ Cl ₂ N ₂ O ₅ ⁻	318,9895	318,9894	-0,4	35,6	7,5
PT7 F1		C ₄ H ₄ Cl ₂ NO ₂ ⁻	167,962	167,9625	-0,3	19,7	2,5
PT7 F2		C ₄ H ₃ ClNO ₂ ⁻	131,9850	131,9858	1,0	25,3	3,5
PT8	4,05	C ₇ H ₄ NO ₄ ⁻	166,0141	166,0146	2,9	10,4	6,5
PT9	1,0	C ₅ H ₆ Cl ₂ NO ₄ ⁻	213,9878	213,9679	0,4	75,2	2,5

Fonte: O Autor, 2018.

Pela Tabela 7, tem-se que foram encontrados nove produtos de transformação para a degradação do CFC por fotocatalise heterogênea (PT1 ao PT9), os quais podem ter suas estruturas confirmadas a partir da fragmentação destas espécies (PT F), obtidas pelos espectros de MS/MS. É importante salientar que os dados apresentados na Tabela 7 foram providos pelo software DataAnalysis 4.2 Software.

A Figura 18 apresenta o cromatograma de íons total para a solução inicial de CFC, assim como os espectros de massas e de fragmentação MS/MS.

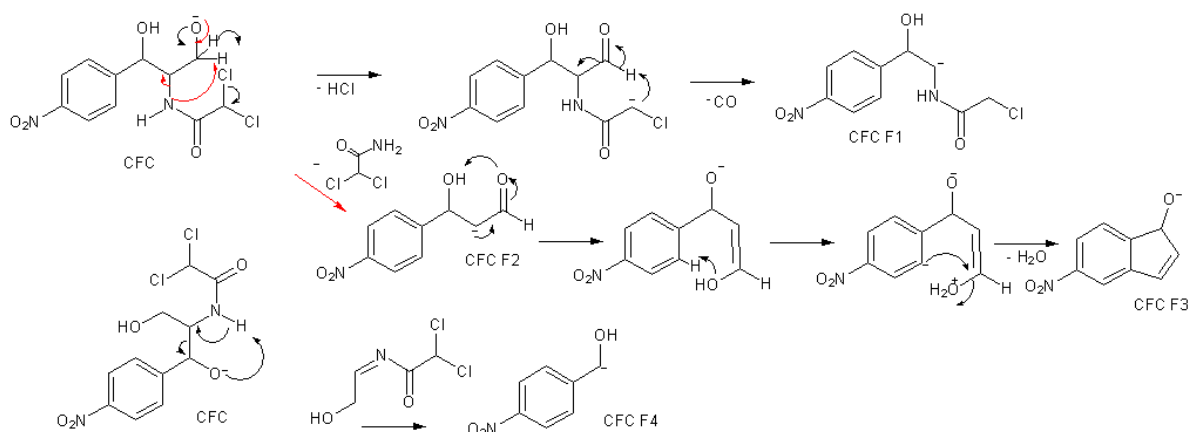
Figura 18-(a) Cromatograma de íons totais para a solução inicial de CFC $20 \mu\text{mol L}^{-1}$, **(b)** Espectro de massas para o composto CFC e **(c)** Espectro de MS/MS para o íon molecular do CFC.



Fonte: O Autor, 2018.

A partir da Figura 18, tem-se que o íon molecular do CFC possui tempo de retenção de 3,9 min e m/z igual a 321,0050 Daltons (Da), como também apresentado pela Tabela 7 e confirmado pelo baixo erro (0,3 ppm). Além disto, para confirmação, algumas estruturas referentes às fragmentações do íon molecular do CFC são sugeridas (Figura 18c). Os mecanismos para as fragmentações do íon molecular CFC são demonstrados na Figura 19.

Figura 19- Propostas de fragmentação para o íon molecular do antibiótico CFC.

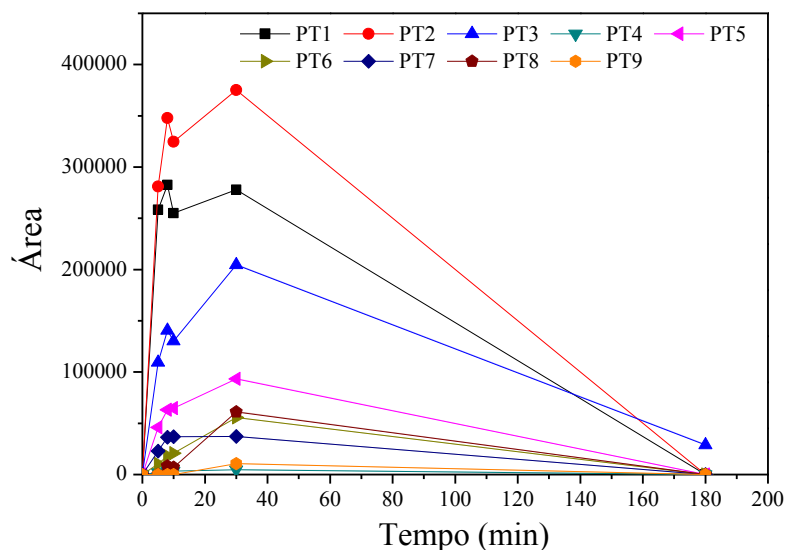


Fonte: O Autor, 2018.

Na fragmentação do íon molecular CFC foi produzido o fragmento de m/z 257 (CFC F1), o qual pode ser obtido a partir da eliminação de HCl e CO (Figura 19). O fragmento CFC F2 (m/z 194), por sua vez, pode ser gerado pela perda da parte da molécula contendo o grupo amina. É importante salientar que para a saída deste grupo, o par de elétrons livre do nitrogênio captura um átomo de hidrogênio do C beta ligado ao N (Figura 19). A partir do fragmento CFC F2, pode-se formar outro fragmento denominado CFC F3 (m/z 176,0350). Para a formação deste fragmento, é necessário a eliminação de água, assim como a formação de um ciclo (Figura 19). Além disto, a molécula de CFC pode formar o fragmento CFC F4 (m/z 152,0350) a partir da eliminação da parte da molécula contendo o grupo amina, assim como um dos carbonos ligados ao grupo hidroxila, como apresenta a Figura 19.

Considerando as áreas dos PTs formados durante o processo de fotocatalise heterogênea (Figura 20), percebe-se que dentre os compostos identificados, apenas três apresentam maior intensidade de área, já nos primeiros cinco minutos de reação. Estas espécies são os produtos de transformação PT1, PT2 e PT3. Esta observação demonstra que a degradação do CFC se dá preferencialmente pela geração destas espécies, e, portanto, elas serão discutidas com maior destaque do que os outros PTs identificados.

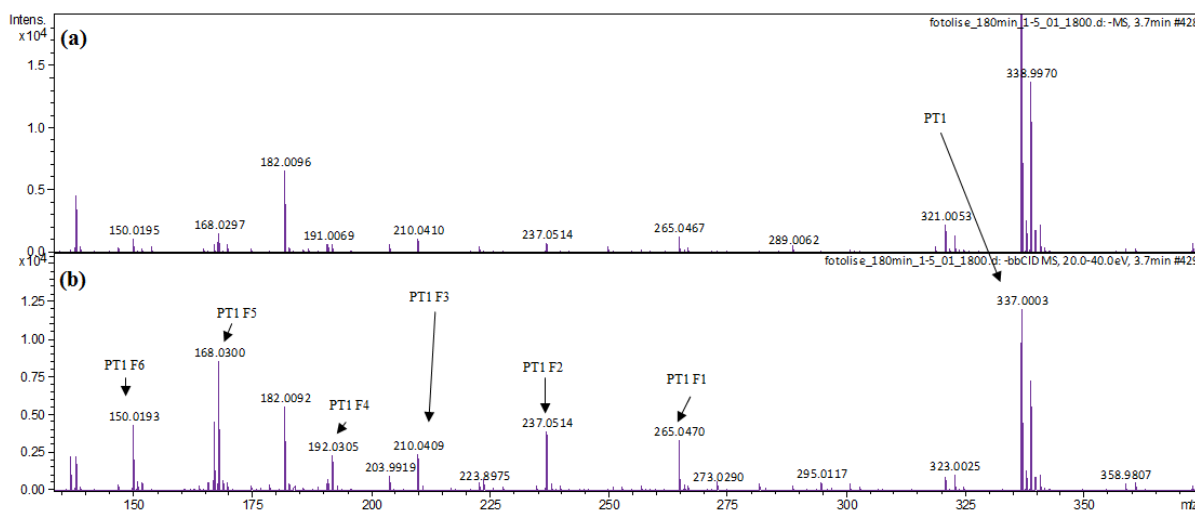
Figura 20- Formação dos PTs durante o processo de fotocatalise heterogênea.



Fonte: O Autor, 2018.

Como apresentado pela Tabela 7, o PT1 apresentou tempo de retenção 3,7 min e massa exata de 336,9999 Da. A fórmula do íon molecular proposta para tal espécie foi $C_{11}H_{11}Cl_2N_2O_6$, a qual pode ser confirmada pelo erro nulo. A Figura 21 apresenta o espectro de massa e de MS/MS para este composto.

Figura 21-(a) Espectro de massas para o íon molecular referente ao PT1 e **(b)** Espectro de massas MS/MS para PT1.



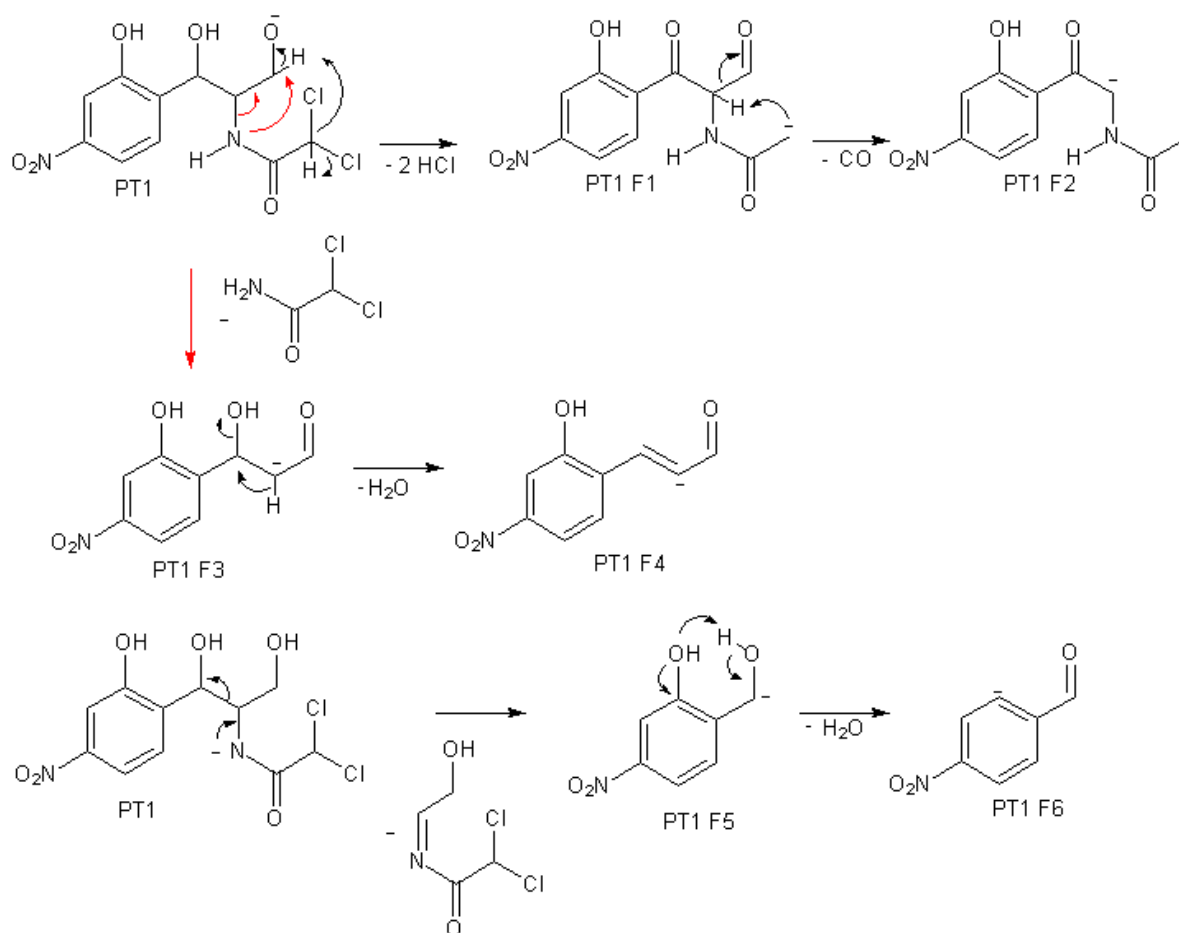
Fonte: O Autor, 2018.

A partir da Figura 21, tem-se que a estrutura sugerida para o PT1, apresenta pelo íon molecular de m/z 337, é formada através da adição de um grupo hidroxila ao anel aromático

da estrutura do CFC. Além disto, tem-se também representado no espectro de MS/ MS (Figura 21b), algumas estruturas referentes à fragmentação do composto PT1. Vale ressaltar que Zhang e colaboradores (2018) também observaram produtos de transformação nos quais há a adição de grupo hidroxila no anel aromático do CFC durante o tratamento por fotocatalise heterogênea.

De forma a se confirmar a estrutura proposta para PT1, é apresentado propostas de mecanismo para a formação de alguns fragmentos gerados a partir deste composto (Figura 22).

Figura 22- Propostas de fragmentação para alguns fragmentos de PT1.



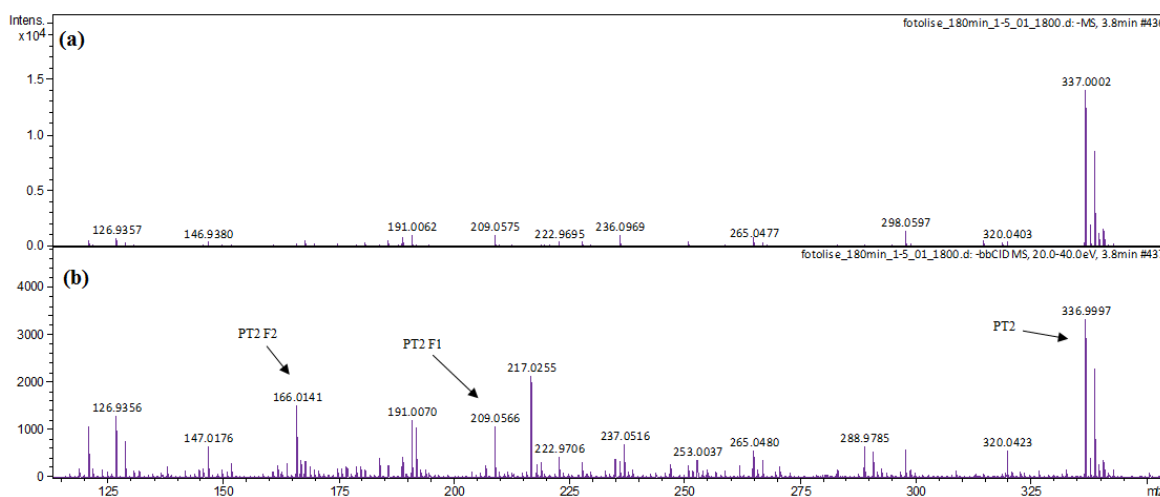
Fonte: O Autor, 2018.

Na Figura 22, tem-se representado o mecanismo para os fragmentos de PT1, sendo eles PT1 F1 ($m/z= 265,0470$ Da), PT1 F2 ($m/z=237,0514$ Da), PT1 F3 ($m/z=210,0409$ Da), PT1 F4 ($m/z= 192,0305$ Da), PT1 F5 ($m/z= 168,0300$ Da) e PT1 F6 ($m/z= 150, 1930$ Da) para a confirmação da estrutura de PT1. Sendo assim, para a formação de PT1 F1 é necessário a

eliminação de duas moléculas de ácido clorídrico (HCl), assim como a formação de uma ligação dupla entre carbono e oxigênio (Figura 22). Vale ressaltar que para esta estrutura proposta tem-se um baixo erro (Tabela 7). A partir do fragmento PT1 F1, gera-se o fragmento PT1 F2, a partir da eliminação de uma molécula de CO (Figura 22). A partir de PT1, também é possível se gerar o fragmento PT1 F3, a partir da eliminação da parte da estrutura contendo o grupo amina. Para a formação deste fragmento, a carga negativa (antes presente no átomo de O) migra para um átomo de carbono (Figura 22). Vale ressaltar que a partir da eliminação de uma molécula de H₂O da estrutura de PT1 F3, forma-se PT1 F4 (Figura 22). Ao se ter a carga negativa sob o átomo de N na estrutura de CFC, o fragmento PT1 F5 pode ser gerado, através da eliminação da parte da molécula contendo o grupo amino e da transferência de carga para um átomo de C (Figura 22). O PT1 F5, por sua vez, gera o PT1 F6 ao eliminar uma molécula de água (Figura 22).

O PT2 apresentou tempo de retenção 3,8 min e massa exata de 336,9997 Da. A fórmula do íon molecular proposta para tal espécie foi C₁₁H₁₁Cl₂N₂O₆, a qual pode ser confirmada pelo baixo erro. A partir da massa exata do íon molecular deste PT, e da fórmula molecular proposta, pode-se concluir que PT2 e PT1 são isômeros de posição, já que se diferenciam pela posição do grupo hidroxila adicionado, no qual em PT1 ocorre hidroxilação no anel aromático, enquanto em PT2, a hidroxilação ocorre no carbono vizinho ao anel aromático. Isto é esperado, uma vez que os radicais hidroxila são altamente reativos e não seletivos, podendo atacar diferentes regiões da molécula de CFC. A Figura 23 apresenta o espectro de massa e de MS/MS para esta espécie.

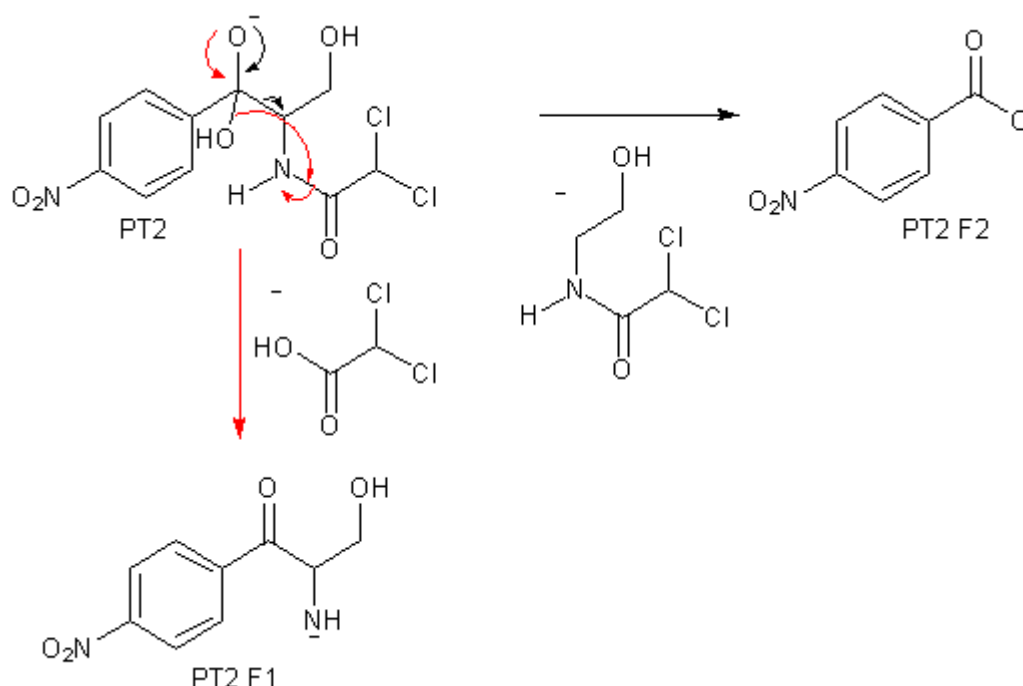
Figura 23-(a) Espectro de massas para o íon molecular referente ao PT2 e **(b)** Espectro de massas MS/MS para PT2.



Fonte: O Autor, 2018.

Como já mencionado, a estrutura sugerida para o PT2 possui íon molecular de m/z 337, sendo formada através da adição de um grupo hidroxila a um carbono vizinho ao anel aromático. A partir do espectro de fragmentação de PT2, ou seja, no espectro de MS/MS (Figura 23b), tem-se alguns fragmentos gerados, os quais podem ser utilizados para confirmar a estrutura proposta para PT2, sendo o mecanismo para a formação de alguns fragmentos gerados a partir deste composto apresentado na Figura 24.

Figura 24- Propostas de fragmentação para alguns fragmentos de PT2.

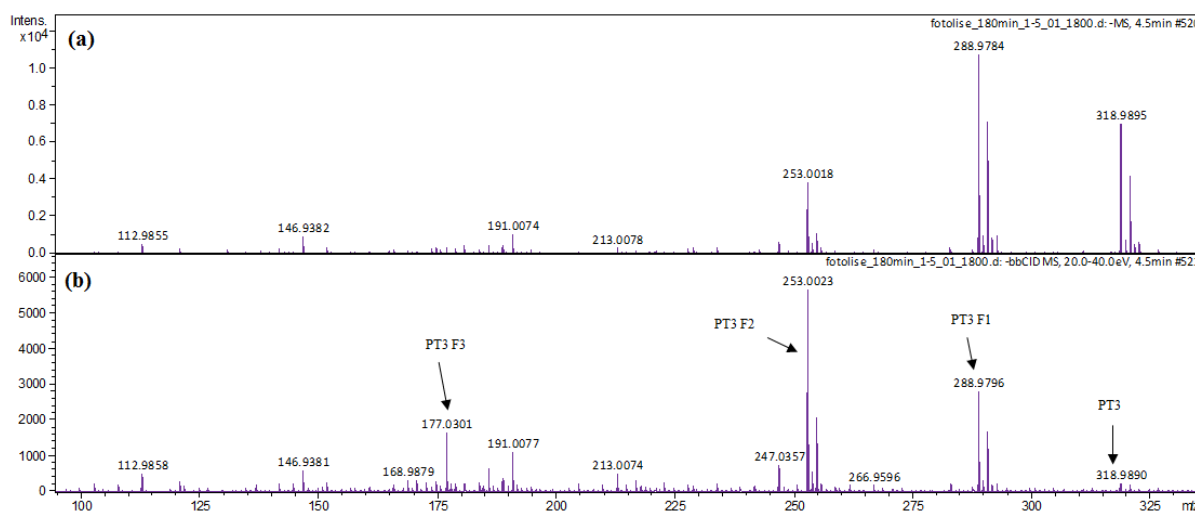


Fonte: O Autor, 2018.

Na Figura 24 observa-se a formação do fragmento PT2 F1 a partir da formação de uma ligação dupla entre C e O, assim como rearranjo do grupo hidroxila para o grupo carbonila, o que ocasiona na transferência de carga negativa para o átomo de N e a eliminação da molécula neutra de C₂HCl₂O₂. Já o fragmento PT2 F2 é formado pela eliminação a parte da estrutura que possui os átomos de cloro e nitrogênio e transferência da carga negativa para o O do grupo hidroxila ligado ao carbono vizinho ao anel aromático.

O PT3, por sua vez, apresentou tempo de retenção 4,5 min e massa exata de 318,9895 Da, sendo proposta uma fórmula do íon molecular C₁₁H₉Cl₂N₂O₅ (Tabela 7). A Figura 25 apresenta o espectro de massa e de MS/MS para esta espécie.

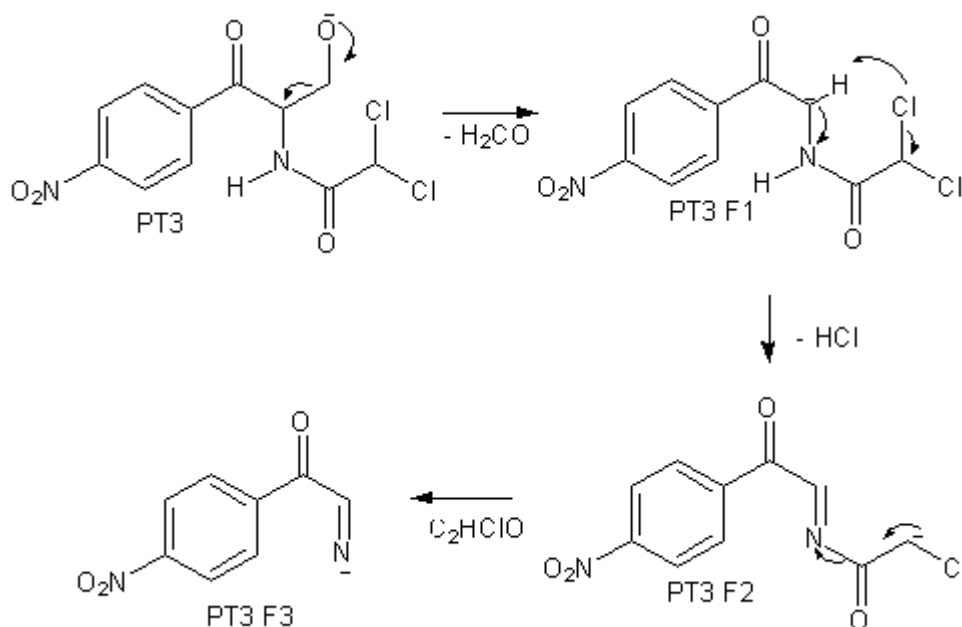
Figura 25-(a) Espectro de massas para o íon molecular referente ao PT3 e **(b)** Espectro de massas MS/ MS para PT3.



Fonte: O Autor, 2018.

De forma a se confirmar a estrutura sugerida para o PT3, são propostos alguns mecanismos para a formação de três fragmentos detectados no espectro MS/ MS (Figura 26).

Figura 26- Propostas de fragmentação para alguns fragmentos de PT3.



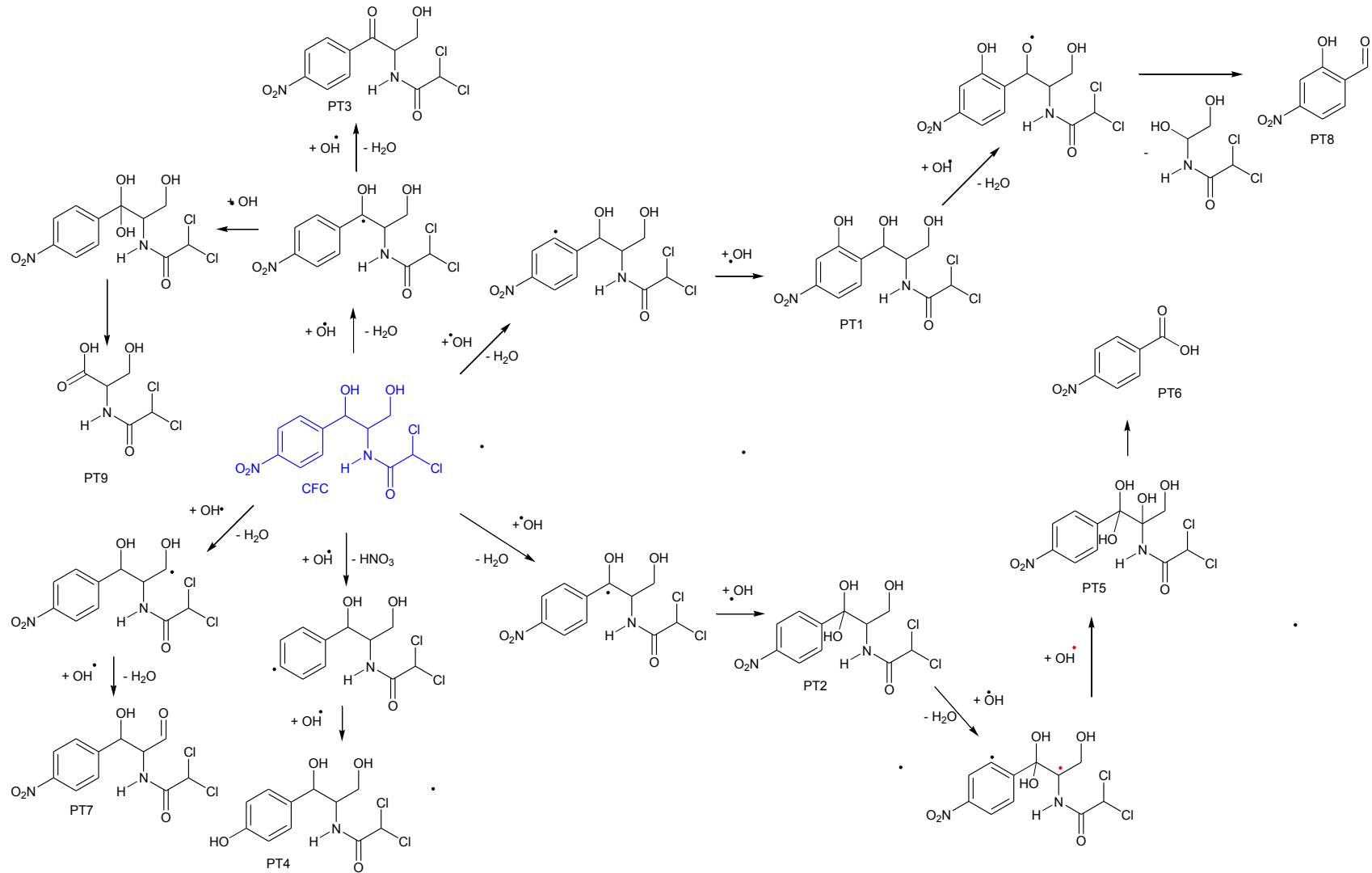
Fonte: O Autor, 2018.

Pela Figura 26, percebe-se que para a formação do PT3 F1 é necessário que a formação de uma dupla ligação entre o O com carga negativa e o átomo de C, o que ocasiona

na eliminação de uma molécula neutra (CH_2O) e transferência de carga para o C. O fragmento PT3 F1 é responsável pela formação do fragmento PT3 F2, e isto ocorre pela eliminação de uma molécula de HCl e a transferência da carga negativa para o átomo de C ligado ao Cl. Vale ressaltar que, como mostra a Figura 26, o fragmento PT3 F3 é então gerado a partir do fragmento PT3 F2, a partir da movimentação de elétrons e eliminação da molécula C_2HClO .

Como mencionado e demonstrado pela Figura 20, os principais PTs observados foram os PT1, PT2 e PT3. Para os demais produtos de transformação formados, a elucidação das estruturas foi realizada da mesma maneira que para os PTs majoritários, considerando os dados obtidos (Tabela 7). A partir dos PTs identificados e com estrutura elucidada, pode-se propor um mecanismo de degradação do CFC pelo processo de fotocatalise heterogênea (Figura 27).

Figura 27- Proposta de mecanismo para a degradação do CFC por fotocatalise heterogênea.



Fonte: O Autor, 2018.

De acordo com a Figura 27, sugere-se que o ataque do radical hidroxila ao anel aromático, no qual há abstração de átomo de H, primeiramente gera um radical orgânico e água. Tal radical orgânico ao reagir com mais uma espécie de radical hidroxila é responsável pela formação de PT1. Vale ressaltar que PT1 também pode ser atacado por mais radicais hidroxila, formando novamente um radical orgânico, a partir da abstração de H. Caso seja retirado o H da hidroxila ligada ao C vizinho ao anel aromático, é possível formar o PT8, no qual se mantêm o anel aromático, porém há eliminação da parte da estrutura contendo o grupo amino e os átomos de cloro (Figura 27).

Sabe-se que o radical hidroxila é altamente reativo, e pode atacar distintas regiões da molécula do composto-alvo. Sendo assim, quando o hidrogênio ligado ao carbono vizinho ao anel aromático é abstraído, gera-se um radical orgânico responsável pela formação dos produtos de transformação PT2 (a partir da hidroxilação no carbono radicalar) e PT3 (a partir da formação de uma ligação dupla entre o carbono radicalar e o oxigênio após outro ataque do radical hidroxila), como mostra a Figura 27. A partir de PT2 (isômero de PT1), pode-se formar o PT5, a partir de uma dupla adição de hidroxila ao carbono de ligado ao átomo de N. O PT5, por sua vez, é capaz de originar o PT6 (ao eliminar a molécula $C_4H_7Cl_2NO_3$). Além disso, PT2 também é responsável por formar PT9 (Figura 27).

Outra rota de degradação proposta para o CFC é a desnitrificação, e posterior hidroxilação ao anel aromático, originando o PT4 (Figura 27). Além disto, quando o ataque do radical hidroxila ocorre ao carbono da ponta da estrutura alifática, o qual também é ligado ao radical hidroxila, forma-se um radical orgânico responsável pela geração do PT7. Desta forma, tem-se que a degradação do CFC pelo processo de fotocatalise heterogênea pode ocorrer por distintas rotas de degradação, responsáveis por gerar diferentes produtos de transformação, como proposto na Figura 27.

Uma vez que o processo aplicado gerou intermediários de reação, os quais podem ser mais tóxicos do que o composto-alvo inicial, ou seja, o antibiótico CFC, é necessário também realizar ensaios de toxicidade aguda.

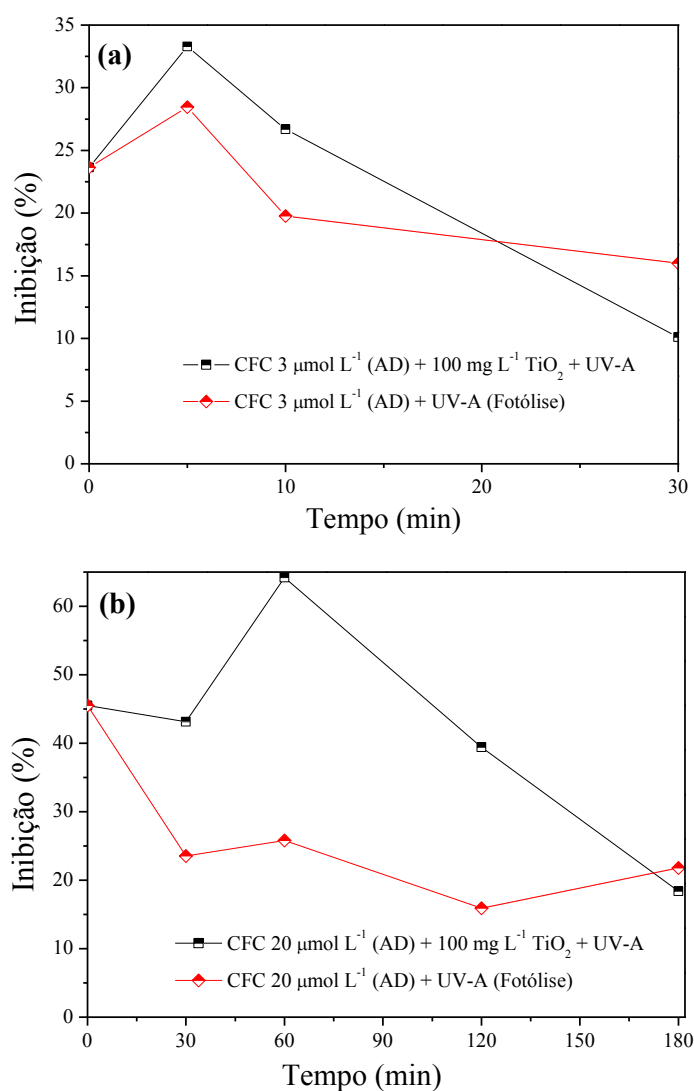
5.2.5. Avaliação da ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*

Os testes de toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* foram realizados de acordo com o item 4.5.5. Para o experimento com $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC, realizou-se ensaios de toxicidade para o processo de fotólise e para o processo de fotocatalise heterogênea, sendo aplicado no processo com fotocatalisador as condições otimizadas. Para estes processos,

coletou-se amostras antes do início do experimento e após 5, 10 e 30 min de reação, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 28a.

Vale ressaltar que este ensaio também foi realizado para os processos de fotólise e fotocatalise heterogênea utilizando $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC, de modo a se avaliar a evolução da ecotoxicidade aguda de acordo com a formação dos PTs identificados (Tabela 7). Uma vez que nestas condições se utilizou maiores tempos de irradiação UV-A, as amostras foram coletadas e filtradas antes do início do experimento e após 30, 60, 120 e 180 min. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 28b.

Figura 28- Avaliação da ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* para a degradação de (a) $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC e (b) $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC. Condições iniciais: $[\text{TiO}_2]=100 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH}=5,70$.



Fonte: O Autor, 2018.

Observa-se pelo gráfico na Figura 28a que a solução de CFC $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ apresentou baixa de toxicidade para o organismo-teste (24%), além disso, nos primeiros cinco minutos para estes experimentos, há um aumento da inibição da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri* em ambos os processos avaliados, isto sugere que ambos geram produtos de degradação mais tóxicos. Uma vez que para o tempo de 5 min, o processo de fotólise apresentou uma toxicidade semelhante ao do processo de fotocatalise heterogênea, pode-se inferir que os mesmos produtos de transformação foram produzidos, entretanto, em menor concentração para a fotólise.

Com o aumento do tempo de irradiação, pode-se inferir que houve a degradação dos produtos de transformação mais tóxicos, originando espécies menos tóxicas como mostra a Figura 28a, inibindo 16% e 10% da bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri* após 30 min de reação para os processos de fotólise e fotocatalise heterogênea, respectivamente.

O perfil de inibição para os experimento de fotocatalise heterogênea utilizando $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC (Figura 28b) foi semelhante ao perfil para o experimento utilizando menor concentração do antibiótico (Figura 28a). Entretanto, vale ressaltar que a solução inicial de CFC $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ apresentou maior inibição para a bactéria (46%) do que a solução inicial de CFC menos concentrada (24%). De acordo com a Figura 28b, tem-se que durante os primeiros trinta minutos de reação, não houve aumento de inibição da bioluminescência do organismo-teste. Com esta observação e sabendo que durante este intervalo de reação os PTs majoritários são os PT1, PT2 e PT3, pode-se sugerir que estes produtos de transformação não apresentam toxicidade aguda maior do que o CFC para o organismo-teste. Entretanto, a partir destes PTs iniciais, outras espécies são formadas (Figura 27), as quais são mais tóxicas para o organismo-teste, uma vez que há um aumento da toxicidade aos 60 min de tratamento para o processo utilizando o fotocatalisador, atingindo inibição de 64%.

Com o aumento do tempo de reação, há uma redução da inibição da bioluminescência da bactéria, inibindo 18% e 22 de bioluminescência ao final do tratamento por fotocatalise e por fotólise, respectivamente. Isto pode ser explicado ao se observar a Figura 17, na qual apresenta que durante 120 e 180 min de radiação, no processo de fotocatalise heterogênea, há uma grande taxa de mineralização dos compostos em solução, e, portanto, a degradação dos PTs mais tóxicos formados anteriormente. Para o processo de fotólise nestas condições, houve uma diminuição da inibição, o que é explicado por PTs menos tóxicos, mesmo que este processo não tenha oferecido boas taxas de mineralização (Figura 17).

Logo, tem-se que o processo de fotocatalise heterogênea em água deionizada é uma alternativa viável para a degradação do CFC, uma vez que apresentou boa eficiência de

degradação e mineralização, assim como formação de PTs menos tóxicos. Entretanto, em matrizes aquosas reais, a presença de matéria orgânica influencia na eficiência de degradação e mineralização do composto-alvo, formando também outros PTs a partir da oxidação da matéria orgânica. Sendo assim, estas análises também foram realizadas para os experimentos em matrizes aquosas de água de rio e efluente de ETE.

5.3. Experimentos em matrizes aquosas reais (Água superficial e efluente de ETE)

5.3.1. Caracterização das matrizes aquosas

Para simular uma contaminação real do antibiótico CFC em matrizes aquosas, foram coletadas amostras de água de rio e de efluente de tratamento de esgoto. No mês de agosto de 2017, foi coletada a água do Rio Uberabinha, sem qualquer tratamento prévio, na estação de tratamento de água Bom Jardim (Uberlândia, M.G), sendo este um rio de classe 2. Já na estação de tratamento de esgoto (ETE) Aclimação (Uberlândia, MG), coletou-se, no mês de dezembro de 2017, amostras do efluente após o tratamento deste pelos processos convencionais aplicados na estação, sendo eles: gradeamento (remoção de sólidos grosseiros e areia); tratamento secundário em reatores anaeróbicos de fluxo ascendente, assim como aplicação sequencial e em fluxo das técnicas de floculação e flotação, de forma a reduzirem a carga orgânica do efluente (DMAE, 2018). Ambas as matrizes foram mantidas em frascos âmbar e conservadas em geladeira.

Uma vez que tais matrizes possuem várias espécies em sua composição, tais como íons (cloreto, sulfato, nitrato, ferro dissolvido, entre outros), matéria orgânica dissolvida, assim como sólidos em suspensão, é necessário que seja realizado uma caracterização destes efluentes. A Tabela 8 apresenta os parâmetros físico-químicos referentes à caracterização da água do Rio Uberabinha, assim como os parâmetros físico-químicos determinados para o efluente de ETE, os quais foram fornecidos pelo DMAE (Departamento Municipal de Água e Esgoto) de acordo com o laboratório Bioética ambiental.

Tabela 8- Parâmetros físico-químicos da caracterização da água de rio e no efluente de ETE.

Parâmetro físico-químico	Resultados	
	Água superficial de rio	Efluente de ETE
DQO (mg L ⁻¹)	<20	147
DBO (mg L ⁻¹)	3,8	49
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	7,3	2,0
Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	<10	<10
Sólidos Suspensos Totais (mg L ⁻¹)	ND	54
Sólidos Totais Dissolvidos (mg L ⁻¹)	<10	296
Sólidos Sedimentáveis (mg L ⁻¹)	ND	0,20
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	ND	357
Surfactantes (mg L ⁻¹)	0,08	3,4
Turbidez (NTU)	3,8	4,3
Cor verdadeira (UC)	3,0	ND
Alumínio dissolvido (mg L ⁻¹)	0,06	ND
Cloreto total (mg L ⁻¹)	1,7	89
Ferro dissolvido (mg L ⁻¹)	0,20	0,19
Fluoreto total (mg L ⁻¹)	0,06	0,61
Fósforo total (mg L ⁻¹)	0,10	1,4
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	3,8
Nitrito (mg L ⁻¹)	<0,03	ND
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹)	ND	41
Sulfato total (mg L ⁻¹)	<0,80	20
Condutividade elétrica (µS cm ⁻¹)	ND	563
Clorofila a (µg L ⁻¹)	1,0	ND
Coliformes termotolerantes (UFC mL ⁻¹)	33	ND
Coliformes totais (NMP/ 100 mL)	240	ND
Escherichia coli (NMP/ 100 mL)	ND	280000000
Odor	Ausente	Presente

DQO: Demanda Química de Oxigênio **DBO:** Demanda Bioquímica de Oxigênio

ND: Não determinado

NTU: Unidade Nefelométrica de Turbidez

UC: Unidade de Cor

µS cm⁻¹: microsiemens por centímetro

UFC: Unidade Formadora de Colônia **NMP/ 100 mL:** Número mais provável

Fonte: Bioética Ambiental, 2017.

5.3.2. Curva analítica de calibração do CFC para as matrizes aquosas

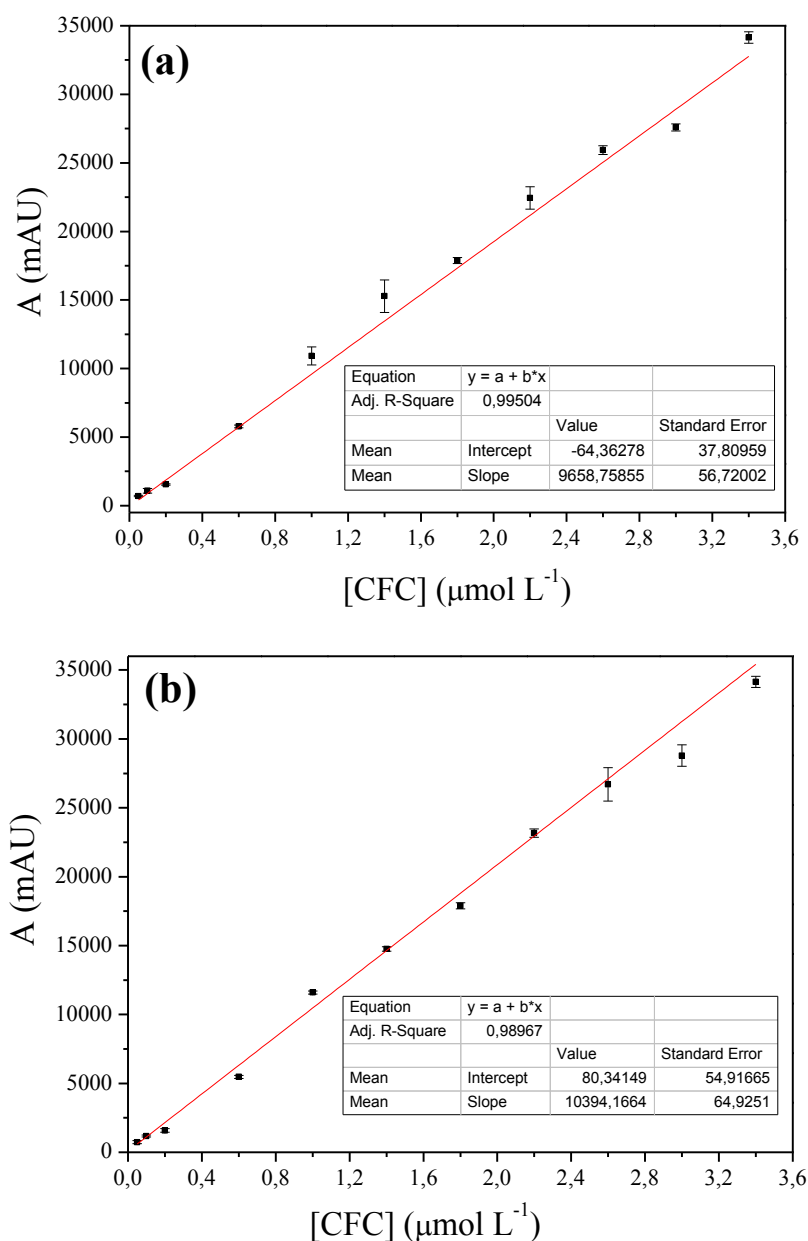
Como mostra a Tabela 8, as matrizes aquosas coletadas possuem composição complexa, estando presente em ambas matéria orgânica, microrganismos, íons inorgânicos e sólidos. Assim, para a determinação e quantificação do antibiótico CFC durante os experimentos de fotodegradação, foi-se necessário preparar curvas de calibração para cada matriz avaliada. Vale ressaltar que para estas matrizes também se adotou o método cromatográfico definido no item 5.1.

Para as curvas, primeiramente, centrifugou-se e se filtrou as matrizes de água bruta e de efluente de ETE, a fim de se retirar os sólidos suspensos, os quais são interferentes para a determinação do fármaco no equipamento. Com as matrizes centrifugadas e filtradas, foram preparadas, em cada matriz, 11 soluções padrão de concentrações entre 0,05 e 3,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Como mencionado para a curva de calibração em água deionizada, procurou-se injetar no equipamento valores baixos de concentração do analito, buscando-se a menor concentração possível de ser detectada pelo cromatógrafo.

Vale ressaltar que o mesmo equipamento utilizado para a construção da curva analítica de calibração do fármaco em água deionizada foi aplicado para a realização das curvas de calibração em água de rio e efluente de ETE.

A Figura 29a apresenta a curva de calibração obtida para o fármaco CFC em água bruta superficial, enquanto a Figura 29b mostra a curva de calibração para o mesmo antibiótico em efluente de ETE.

Figura 29- Curva analítica de calibração para CFC em: **(a)** água bruta superficial do rio Uberabinha e **(b)** efluente de ETE.



Fonte: O Autor, 2018.

Pelos parâmetros das curvas de calibração de CFC em água de rio e efluente de ETE (Figura 29), podem ser calculados os valores de LD e LQ pelas Equações 35 e 37, respectivamente. Logo, utilizando tais equações, tem-se que para água de rio o LD e o LQ são $0,013$ e $0,043 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Já para o efluente de ETE, os valores de LD e LQ calculados são $0,017$ e $0,058 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, como mencionado para a curva de água deionizada, tais valores são muito baixos e não expressam a realidade.

Portanto, para a determinação de LD para as curvas de calibração em matrizes aquosas reais, foi-se adotado o método do sinal/ ruído, como feito para a curva de calibração em água deionizada (INMETRO, 2016). Sendo assim, dentre as concentrações testadas, verificou-se para ambas as matrizes (água de rio e efluente de ETE) o mesmo valor de LD, sendo ele $0,040 \mu\text{mol L}^{-1}$. Assim como realizado para água deionizada, foi-se injetado 7 vezes a solução de CFC nesta concentração para cada matriz, garantindo a detecção do sinal obtido. De acordo com a Equação 37, o LQ foi recalculado utilizando o valor de LD encontrado pelo método do sinal/ ruído. Como ambas as matrizes reais aquosas avaliadas possuem o mesmo LD, tem-se que o LQ é $0,13 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Uma vez que o método sinal/ ruído apresentou valores de LD e LQ mais coerentes, adotou-se, portanto, os valores de LD e LQ calculados por este método.

5.3.3. Otimização dos parâmetros operacionais do processo de fotocatalise heterogênea para água de rio e efluente de ETE

Uma vez que estas matrizes possuem uma grande variedade de interferentes, como apresentado na Tabelas 8, e sabendo que estes parâmetros físico-químicos podem influenciar na eficiência de degradação do processo fotocatalítico, é necessário que se efetue experimentos que possibilitem avaliar a influência dos parâmetros operacionais do processo de fotocatalise heterogênea para cada matriz (VAN DOORSLAER et al., 2015; MARSON et al., 2017).

Logo, neste estudo, realizou-se experimentos de otimização univariada, avaliando-se os mesmos parâmetros operacionais que se escolheu para os experimentos em água deionizada, ou seja, a concentração do fotocatalisador, o pH inicial da solução a ser tratada e o efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a fim de efetuar posterior comparação dos resultados obtidos. Vale ressaltar que os experimentos também foram realizados em temperatura ambiente e aplicando intensidade da luz constante (fornecida por duas lâmpadas de luz negra de 10 W).

5.3.3.1. Avaliação da concentração de fotocatalisador

Primeiramente, realizou-se os experimentos de fotocatalise heterogênea em água de rio e em seguida em efluente de ETE. Para a avaliação da concentração de fotocatalisador nestas matrizes, considerou-se como ponto de referência a concentração ótima encontrada

para os experimentos em água deionizada (100 mg L^{-1} de TiO_2). Sabe-se que a água bruta e o efluente de ETE têm em suas composições íons inorgânicos, tais como o cloreto, sulfato, assim como matéria orgânica, os quais inibem a degradação do composto-alvo por fatores como sequestro de espécies radicalares, como os radicais hidroxila, competição pelos sítios ativos do fotocatalisador ou absorção da radiação UV (VAN DOORSLAER et al., 2015). Desta forma, pode ser necessário concentrações de fotocatalisador maiores do que aquela considerada ótima para água deionizada.

Logo, para água de rio, foi-se realizado experimentos em duplicata para avaliar 100, 150, 200, 250 e 300 mg L^{-1} de TiO_2 . A concentração 50 mg L^{-1} de fotocatalisador também foi utilizada, com o intuito de mostrar a menor eficiência da aplicação de menores concentrações.

Já para efluente de ETE, o qual possui uma composição mais complexa, como mostra a Tabela 8, buscou-se avaliar uma maior faixa de concentração para o fotocatalisador do que aquela testada em água de rio. Nesta faixa, utilizou-se 150, 250, 450 e 650 mg L^{-1} de TiO_2 .

Vale ressaltar que de acordo com resultados preliminares em água de rio (dados não apresentados), tem-se que a fotodegradação de $3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC por fotocatalise heterogênea mostrou-se ineficiente com apenas 30 min de reação. Portanto, para esta matriz aquosa, utilizou-se um maior tempo de radiação (120 min), garantindo assim uma maior eficiência do processo. Já para efluente de ETE, os resultados (não apresentados) indicaram que seria necessário um maior tempo de irradiação para esta matriz, e, portanto, adotou-se 240 min de radiação UV-A.

Este comportamento observado em ambas as matrizes deve aos interferentes presentes, como já mencionados. Além disto, pode-se inferir que quanto maior a complexidade da composição da matriz aquosa, maior será o tempo de reação necessário para que se obtenham eficiências de degradação satisfatórias, como também relatado por Carbajo e colaboradores (2016), no qual observou a necessidade de um tempo de radiação quatro vezes maior do que aquele aplicado em água deionizada para a degradação de fenol em águas naturais.

Para a avaliação da concentração de dióxido de titânio, utilizou-se o pH inicial natural das matrizes, ou seja, pH 6,30 para água de rio e 7,00 para efluente de ETE. Assim como feito para os experimentos em água deionizada, o pH da solução foi acompanhado durante a reação. Além disto, para os experimentos em água de rio, as alíquotas para monitorar a concentração de CFC foram coletadas antes do início do experimento e após 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min de reação. Enquanto que nas fotodegradações em efluente de ETE, foram coletadas amostras da solução em 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min.

É importante salientar que assim como para água deionizada, fez-se um experimento de fotólise direta para avaliar a contribuição de apenas irradiação UV para a degradação do fármaco em ambas as matrizes aquosas reais.

Na Figura 30 são representados os perfis de degradação obtidos para as diferentes concentrações de fotocatalisador em água de rio (Figura 30a) e em efluente de ETE (Figura 30b). Além disto, é importante dizer que não houve uma grande alteração de pH para os experimentos realizados em água de rio, entretanto, o mesmo não ocorreu para efluente de ETE. Sendo assim, na Tabela 9 estão dispostos apenas os valores de pH monitorados durante os experimentos de avaliação da concentração de fotocatalisador na matriz aquosa de ETE.

Figura 30- Avaliação da concentração de TiO_2 para os experimentos de fotocatalise heterogênea em: **(a)** água bruta de rio e **(b)** efluente de ETE. **Condições iniciais:** $[\text{CFC}] = 3 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,30$ (água de rio) e $7,00$ (ETE).

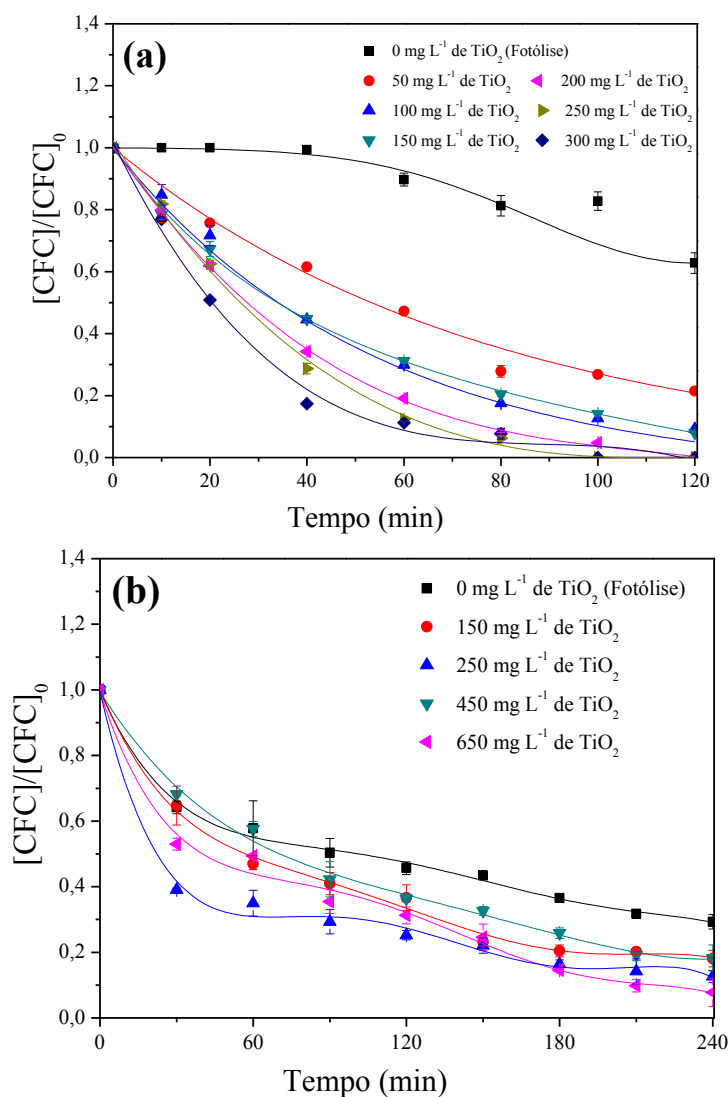


Tabela 9- Valores de pH durante os experimentos de avaliação da concentração de TiO₂ em ETE.

t (min)	[TiO ₂] (mg L ⁻¹)				
	0	150	250	450	650
0	7,01 ± 0,02	7,07 ± 0,06	7,12 ± 0,12	7,08 ± 0,01	7,01 ± 0,02
30	7,54 ± 0,05	7,48 ± 0,03	7,71 ± 0,05	7,54 ± 0,03	7,49 ± 0,03
60	7,87 ± 0,09	7,66 ± 0,03	7,89 ± 0,03	7,71 ± 0,01	7,70 ± 0,05
90	7,98 ± 0,05	7,79 ± 0,06	7,98 ± 0,02	7,83 ± 0,01	7,82 ± 0,04
120	8,02 ± 0,03	7,87 ± 0,08	8,03 ± 0,00	7,89 ± 0,01	7,70 ± 0,01
150	8,05 ± 0,03	7,88 ± 0,06	8,06 ± 0,00	7,91 ± 0,00	7,95 ± 0,02
180	8,05 ± 0,03	7,98 ± 0,16	8,08 ± 0,00	7,91 ± 0,04	7,97 ± 0,03
210	8,07 ± 0,02	7,99 ± 0,16	8,09 ± 0,01	7,93 ± 0,05	8,00 ± 0,03
240	8,05 ± 0,01	7,99 ± 0,14	8,09 ± 0,01	7,92 ± 0,06	8,05 ± 0,06

Fonte: O Autor, 2018.

Observando os gráficos representados na Figura 30, percebe-se que as eficiências de degradação para as diferentes concentrações de fotocatalisador testadas para as matrizes aquosas reais são semelhantes, e, portanto, para melhor escolher as concentrações ótimas de TiO₂ a serem aplicadas em água de rio e efluente de ETE, calculou-se as constantes cinéticas de reação de pseudo-primeira ordem (k_{ap}) e o tempo de meia-vida para as condições testadas. Os dados cinéticos para os experimentos em água de rio e efluente de ETE são mostrados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

Tabela 10- Constantes cinéticas (k_{ap}) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para as diferentes massas de TiO₂ em água de rio.

[TiO ₂] (mg L ⁻¹)	k_{ap} (min ⁻¹)	R ²	$t_{1/2}$ (min)
0	0,0034	0,8271	204
50	0,013	0,9722	53
100	0,021	0,9958	33
150	0,020	0,9962	34
200	0,031	0,9926	22
250	0,036	0,9936	19
300	0,034	0,9668	20

Fonte: O Autor, 2018.

Tabela 11- Constantes cinéticas (k_{ap}) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para as diferentes massas de TiO_2 em efluente de ETE.

$[TiO_2]$ (mg L ⁻¹)	k_{ap} (min ⁻¹)	R ²	$t_{1/2}$ (min)
0	0,0045	0,9389	154
150	0,0070	0,9434	99
250	0,0073	0,8937	95
450	0,0069	0,9815	100
650	0,010	0,9746	69

Fonte: O Autor, 2018.

De acordo com a Figura 30a e a Tabela 10, tem-se que a fotodegradação do fármaco na presença de fotocatalisador mostrou-se necessária, uma vez que o processo de fotólise degradou apenas 38% de CFC após 120 min de radiação UV-A. A cinética de degradação também foi maior na presença de dióxido de titânio. Isto pode ser confirmado pela constante cinética de 0,013 min⁻¹ na presença de 50 mg L⁻¹ de TiO_2 , enquanto o processo de fotólise possui k_{ap} igual a 0,0034 min⁻¹.

Nos experimentos utilizando água de rio, observou-se também que quando aplicados maiores concentrações de fotocatalisador, maiores são a eficiência do processo, assim como maior é a sua cinética. Como por exemplo, pode-se citar os resultados obtidos para 50 e 100 mg L⁻¹ de TiO_2 , nos quais 78 e 91% de fotodegradação foram atingidos. Como mencionado para os experimentos em água deionizada, uma maior concentração de fotocatalisador implica em uma maior área superficial para adsorção de fótons. O maior número de sítios ativos também proporciona uma maior adsorção de compostos orgânicos, resultando em maiores taxas de degradação (AHMED et al., 2011).

Para as concentrações 200, 250 e 300 mg L⁻¹ de fotocatalisador, perfis de degradação muito semelhantes foram obtidos (Figura 30a), entretanto, pelos dados dispostos na Tabela 10, o experimento que apresentou maior cinética de degradação, ou seja maior valor de k_{ap} e menor de $t_{1/2}$ foi aquele em que se utilizou 250 mg L⁻¹. Desta forma, esta concentração foi definida como ótima para a fotocatalise em água de rio.

Como já mencionado, concentrações de TiO_2 maiores do que aquela considerada ótima geram efeitos negativos para o processo (REZA; KURNY; GULSHAN, 2017). Entretanto, como 200 e 300 mg L⁻¹ de TiO_2 são bem próximas a concentração ótima, uma cinética de degradação similar é esperada, como foi observado (Tabela 10).

É interessante também mencionar que a concentração de fotocatalisador ótima para água de rio (250 mg L^{-1}) foi maior do que aquela encontrada para água deionizada (100 mg L^{-1}). Este fato, assim como a necessidade de maior tempo de irradiação, demonstra a influência da composição da matriz no processo.

Analisando a Figura 30b, percebe-se que a fotólise do antibiótico CFC em efluente de ETE degrada 71% do composto-alvo, e, portanto, é mais eficiente do que aquela observada para água deionizada e água de rio. Sabe-se que a matéria orgânica dissolvida pode absorver a radiação UV, gerando espécies reativas, tais como oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e radicais peroxila (ROO^\bullet), os quais são capazes de oxidar contaminantes orgânicos, como o CFC. Sendo assim, por possuir maior quantidade de matéria orgânica dissolvida, a matriz de ETE pode gerar mais espécies reativas durante o processo de fotólise do fármaco CFC, resultando em uma maior fotodegradação do mesmo. Além disto, devido à alta presença de íons cloreto e sulfato na matriz de ETE (Tabela 8), radicais inorgânicos (como os radicais sulfato e radicais cloro e dicloro) podem ter sido formados, os quais também são capazes de degradar a matéria orgânica, porém de maneira menos reativa do que os radicais hidroxila (WANG; LIN, 2012; LAI; CHUANG; LIN, 2017; MARSON et al., 2017; ISMAIL et al., 2018).

A utilização de TiO_2 combinado a radiação UV-A gerou maiores eficiências em relação ao processo de fotólise isolado (Figura 30b). Todavia, para todas as massas de fotocatalisador testadas, eficiências (entre 82-92% de degradação) e cinéticas de reação similares foram obtidas (Tabela 11). Além disto, em todos os experimentos em ETE, observou-se o aumento do pH do meio reacional, o qual pode ser justificado pela descarboxilação da matéria orgânica, assim como pela geração de íons hidroxila na banda de condução a partir da reação de redução da água, uma vez que na banda de valência há a competição entre reações de oxidação de moléculas de água e da matéria orgânica do efluente.

Desta forma, elegeu-se 150 mg L^{-1} de TiO_2 como concentração ótima para os experimentos de fotodegradação em efluente de ETE, uma vez que apresenta uma boa eficiência de degradação, mesmo sendo a menor concentração avaliada. Esta escolha resulta também em menores custos com catalisador.

Comparando-se a massa de catalisador utilizada para efluente de ETE em relação à água de rio e água deionizada, tem-se que não é uma concentração tão elevada, como poderia ser esperado. Porém, esta concentração é justificada pela maior contribuição do processo de fotólise para a remoção de CFC.

Além disto, ao se comparar os dados cinéticos para os experimentos em água deionizada e as matrizes aquosas reais, nota-se os experimentos em água deionizada são

aqueles que apresentaram maior cinética de reação ($0,18 \text{ min}^{-1}$) em comparação com aqueles realizados em água de rio ($0,036 \text{ min}^{-1}$) e em efluente de ETE ($0,0070 \text{ min}^{-1}$). Estes dados sugerem uma forte influência, de forma inversamente proporcional, da matéria orgânica e alcalinidade do meio durante o processo de fotodegradação. Este comportamento também foi evidenciado para a degradação de vários fármacos em matrizes aquosas por Choi e colaboradores (2014).

Sabe-se que a matéria orgânica é a principal espécie sequestradora de radicais hidroxila durante o processo avaliado. Desta forma, as menores cinéticas de reação observadas para água superficial e de ETE também podem ser explicadas pela menor quantidade de radicais hidroxila, assim como pela degradação do composto-alvo por radicais inorgânicos menos reativos, tais como os radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) e entre outros, os quais são gerados no processo, como já mencionado (YANG et al., 2016).

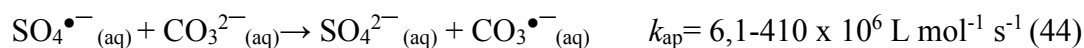
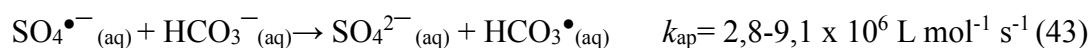
Sendo assim, os íons inorgânicos presentes na composição das matrizes reais avaliadas (Tabelas 8) também podem influenciar de maneira inversamente proporcional a eficiência do processo fotocatalítico, pois agem como sequestradores de radicais hidroxila (Equações 27 a 31) gerando radicais menos reativos, assim como adsorver na superfície do fotocatalisador, deixando menos sítios ativos disponíveis para a oxidação do composto-alvo (RAUF; ASHRAF, 2009; VAN DOORSLAER et al., 2015; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).

Como já mencionado, estes radicais inorgânicos também são capazes de oxidar a matéria orgânica, além de que podem ser gerados a partir da reação entre os íons e as lacunas positivas na superfície do fotocatalisador, como apresentado pela Equação 32, para o íon cloreto, por exemplo (LAI; CHUANG; LIN, 2017; ISAMAIL et al., 2018).

Dentre os radicais inorgânicos, tem-se que o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) é importante para a degradação do composto-alvo, já que possui menor constante de reação com a matéria orgânica do que os radicais hidroxila, porém um elevado potencial padrão de redução (2,6 V), Equação 41, e, um maior tempo de meia-vida do que os radicais hidroxila, o que permite um eficiente transporte de massa deste radical em solução e maior contato desta espécie com os compostos a serem degradados, e, portanto, podem ajudar na degradação do composto-alvo (OH; DONG; LIM, 2016).



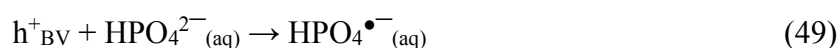
Entretanto, sabe-se que os radicais sulfato são mais influenciados pela presença de outros íons do que os radicais hidroxila (Equações 42 a 45), de forma a gerar radicais menos reativos (OH; DONG; LIM, 2016).



Na presença de uma elevada concentração de íons cloreto, tal como na matriz de ETE (Tabela 8), pode-se haver a formação do radical dicloro ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$), equação 46, o qual também oxida a matéria orgânica, devido ao seu elevado potencial padrão de redução (Equação 47), preferencialmente por abstração de hidrogênio, em menor cinética do que os radicais hidroxila (MARSON et al., 2017). Vale ressaltar que os ânions bicarbonato (HCO_3^-) reagem preferencialmente com os radical cloro (Cl^{\bullet}) em relação ao radical sulfato (Equação 48), gerando radicais carbonato menos reativos, o que pode diminuir a eficiência do processo (DEVI; DAS; DALAI, 2016; OH; DONG; LIM, 2016).

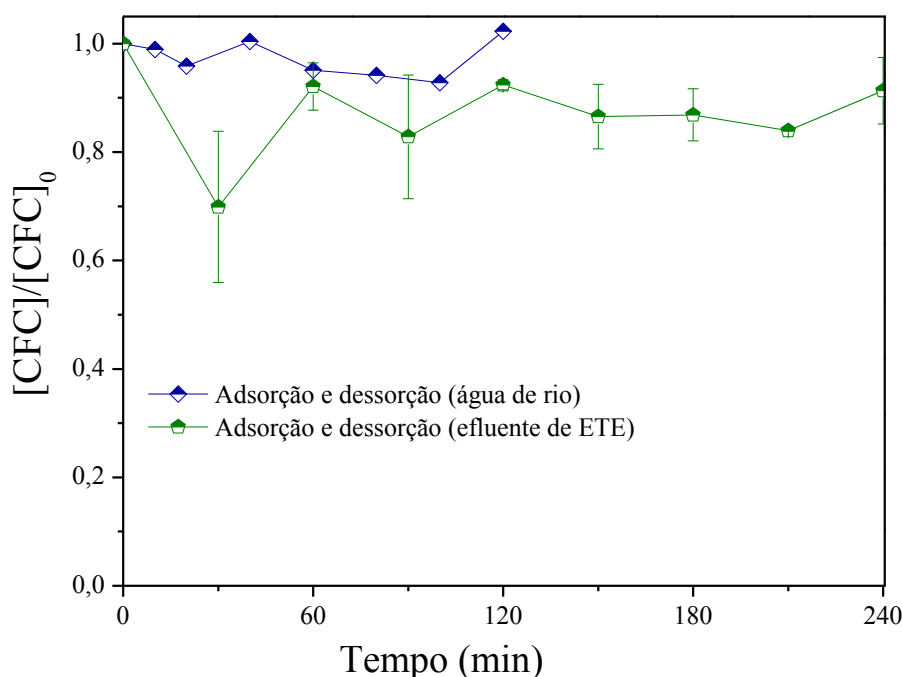


É importante dizer que os ânions carbonato fazem com que as partículas de fotocatalisador se agreguem, diminuindo os sítios ativos e, portanto, diminuindo a eficiência da fotocatalise heterogênea (ISMAIL et al., 2018). Os íons amônio (NH_4^+) e fosfato (HPO_4^{2-}), por sua vez, adsorvem na superfície do fotocatalisador, mudando a carga da superfície das partículas do TiO_2 , o que pode causar repulsão eletrostática com o composto-alvo e perda de eficiência do processo. O ânion hidrogenofosfato também pode gerar radical fosfato ao reagir com a lacuna positiva do fotocatalisador, como apresentado pela equação 49 (ISMAIL et al., 2018).



Outro fator a ser verificado foi o processo de adsorção e dessorção na superfície do catalisador. Para isso, em bquer contendo 500 mL da solução de CFC $3 \mu\text{mol L}^{-1}$, foi adicionado uma massa de catalisador de modo a se obter uma concentração de 250 mg L^{-1} de TiO_2 . Vale ressaltar que este teste foi realizado para ambas as matrizes reais avaliadas. O mesmo procedimento aplicado para este experimento em água deionizada foi utilizado para água de rio e efluente de ETE, entretanto, foi-se realizado coletas de amostras antes do início do experimento e após os mesmos intervalos de tempo adotados para as respectivas matrizes aquosas, ou seja, após 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min para água de rio; e após 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min de contato para efluente de ETE. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 31.

Figura 31- Processo de adsorção e dessorção do antibiótico CFC ao TiO_2 para água bruta de rio e efluente de ETE. **Condições iniciais:** $[\text{CFC}] = 3 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg L}^{-1}$ (água de rio e ETE), $\text{pH} = 6,30$ (água de rio) e $7,00$ (ETE).



Fonte: O Autor, 2018.

Como apresenta a Figura 31, o processo de adsorção e dessorção não contribui de maneira significativa para a remoção do antibiótico CFC durante 120 min de contato para os experimentos em água de rio, assim como para 240 min de contato nos experimentos realizados em efluente de ETE. Sendo assim, pode-se dizer que em ambas as matrizes não é

necessário deixar a solução de CFC em contato com o fotocatalisador em escuro até atingir um equilíbrio de adsorção para posterior radiação da luz UV-A.

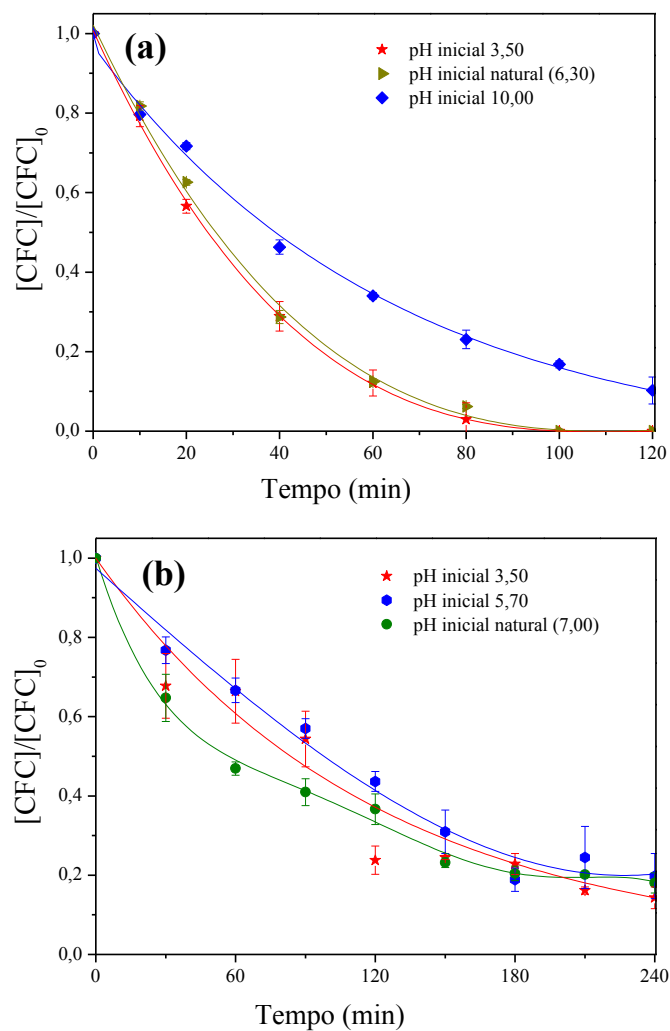
5.3.3.2. Avaliação do pH do meio reacional

Utilizando as concentrações de fotocatalisador ótimas encontradas para a fotodegradação do antibiótico CFC em água de rio e efluente de ETE, avaliou-se a influência do pH inicial do meio reacional na eficiência do processo. Para isto, em água de rio, realizou-se experimentos em duplicata ajustando o pH inicial da solução para 3,50 e também para pH 10,00. Já nos experimentos em efluente de ETE, testou-se em duplicatas os pHs iniciais 3,50 e 5,70, uma vez que o pH natural desta matriz já está na faixa de meio neutro para básico.

Nestes experimentos realizou-se os mesmos procedimentos e análises utilizadas para os experimentos de avaliação da concentração de TiO_2 para ambas as matrizes.

A Figura 32 mostra os perfis de degradação obtidos para os diferentes valores de pH inicial testados para: água de rio (a) e efluente de ETE (b). As Tabelas 12 e 13 mostram os valores de pH obtidos para os experimentos em água de rio e ETE, respectivamente. Já a Tabela 14 apresenta os dados cinéticos para estes experimentos.

Figura 32- Avaliação da influência do pH inicial nos experimentos de fotocatalise heterogênea em: **(a)** água bruta de rio e **(b)** efluente de ETE. **Condições iniciais:** $[CFC] = 3 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg L}^{-1}$ (água de rio) e 150 mg L^{-1} (ETE).



Fonte: O Autor, 2018.

Tabela 12- Valores de pH durante os experimentos de avaliação do pH inicial em água de rio.

t (min)	pH inicial		
	3,50	6,30 (Natural)	10,00
0	3,50 ± 0,05	6,30 ± 0,03	10,00 ± 0,03
10	3,57 ± 0,04	6,14 ± 0,02	9,74 ± 0,06
20	3,58 ± 0,06	6,02 ± 0,00	9,67 ± 0,10
40	3,57 ± 0,03	6,19 ± 0,02	9,48 ± 0,13
60	3,56 ± 0,02	6,30 ± 0,05	9,34 ± 0,20
80	3,56 ± 0,02	6,33 ± 0,05	8,97 ± 0,31
100	3,54 ± 0,02	6,34 ± 0,06	8,56 ± 0,53
120	3,54 ± 0,05	6,34 ± 0,04	8,33 ± 0,51

Fonte: O Autor, 2018.

Tabela 13- Valores de pH durante os experimentos de avaliação do pH inicial em efluente de ETE.

t (min)	pH inicial		
	3,50	5,70	7,00 (Natural)
0	3,52 ± 0,03	5,74 ± 0,03	7,07 ± 0,06
30	3,56 ± 0,05	6,36 ± 0,06	7,48 ± 0,03
60	3,56 ± 0,08	6,96 ± 0,08	7,66 ± 0,03
90	3,54 ± 0,09	7,25 ± 0,01	7,79 ± 0,06
120	3,51 ± 0,11	7,37 ± 0,08	7,87 ± 0,08
150	3,48 ± 0,13	7,42 ± 0,11	7,88 ± 0,06
180	3,44 ± 0,16	7,43 ± 0,11	7,98 ± 0,16
210	3,43 ± 0,14	7,45 ± 0,10	7,99 ± 0,16
240	3,41 ± 0,13	7,48 ± 0,06	7,99 ± 0,14

Fonte: O Autor, 2018.

Tabela 14- Constantes cinéticas (k_{ap}) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) das reações de pseudo-primeira ordem para os diferentes valores de pH iniciais avaliados em água de rio e efluente de ETE.

Matriz	pH inicial	k_{ap} (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
Água de rio	3,50	0,043	0,9694	16
	6,30	0,036	0,9936	19
	10,00	0,018	0,9971	38
Efluente de ETE	3,50	0,0083	0,9390	84
	5,70	0,0072	0,9407	96
	7,00	0,0070	0,9434	99

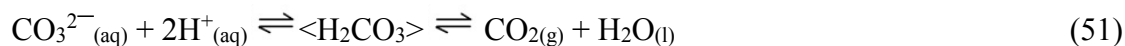
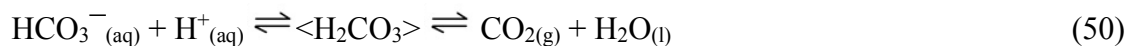
Fonte: O Autor, 2018.

Percebe-se pela Figura 32a que a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea foi igual para o meio mais ácido avaliado (pH 3,50) e em pH natural da solução, atingindo concentrações do fármaco abaixo do LQ, enquanto que a fotodegradação do CFC foi menos eficiente em meio básico (90% de degradação). Este comportamento foi observado para água deionizada e, foi justificado pela presença de espécies de CFC no meio reacional e pela carga da superfície do fotocatalisador para os diferentes valores de pH avaliados.

Entretanto, ao se comparar as constantes cinéticas em meio ácido e pH natural da solução, tem-se que os experimentos em pH inicial 3,50 apresentaram maior cinética de degradação ($0,043 \text{ min}^{-1}$) em relação aos experimentos em pH natural da matriz ($0,036 \text{ min}^{-1}$). Isto sugere que o pH ótimo para este processo é 3,50, todavia, sua aplicação não é viável, pois envolve gastos com acidificação para realização do tratamento e também com neutralização para posterior descarte do efluente, uma vez que o pH não varia significativamente durante o processo fotocatalítico (Tabela 12).

Para os experimentos em efluente de ETE (Figura 32b), obteve-se eficiências semelhantes para os pHs 3,50; 5,70 e 7,00 (86, 80 e 82%, respectivamente). Porém, assim como para água de rio, a condição em meio mais ácido apresentou maior cinética de degradação (Tabela 14). A maior cinética em pH 3,50 pode ser atribuído pela menor alcalinidade do meio, ou seja, pela menor concentração de íons carbonatos e bicarbonatos, os quais podem sequestrar radicais hidroxila, como representado nas Equações 27 e 28, diminuindo a eficiência de degradação (CHOI et al., 2014; VAN DOORSLAER et al., 2015). A menor presença destes ânions pode ser explicada devido a maior concentração de íons hidrônio (H^+) em meios reacionais mais ácidos (como o pH 3,50), e portanto, o equilíbrio das

reações apresentadas nas Equações 50 e 51 deslocam-se na formação de dióxido de carbono e água (SKOOG et al., 2006).



Porém, como a eficiência de tratamento após 240 min é muito semelhante, escolheu-se trabalhar com o pH natural da matriz de ETE nos próximos experimentos, devido aos mesmos motivos mencionados para água de rio e água deionizada.

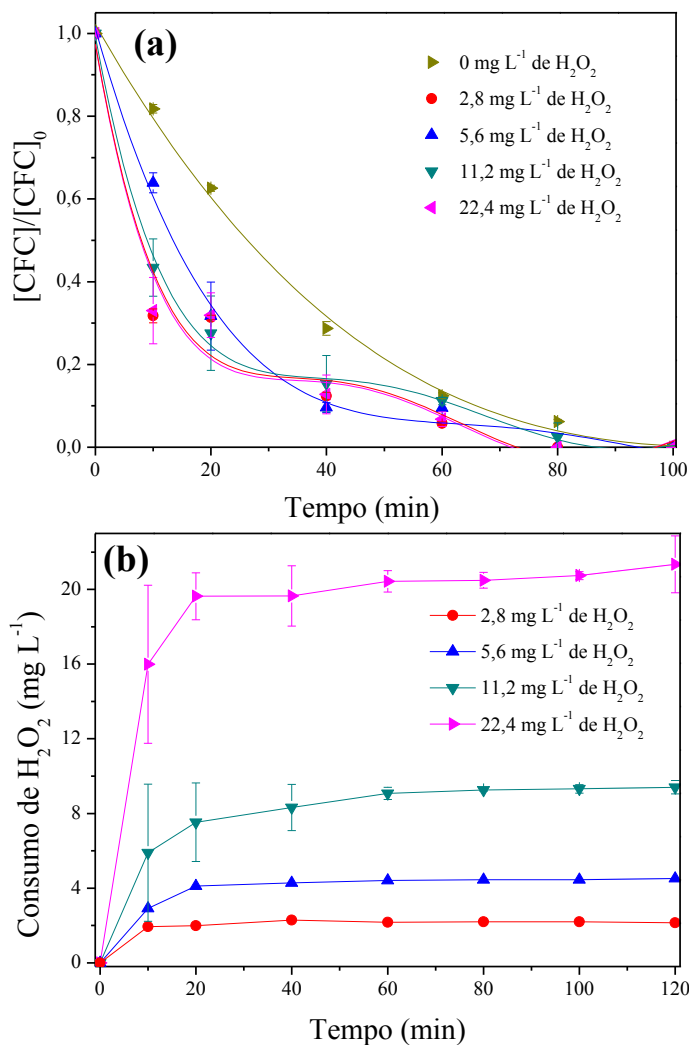
5.3.3.3. Avaliação do efeito da adição de acceptor de elétrons (H_2O_2)

Sabe-se que a adição de H_2O_2 no meio reacional aumenta a produção de radicais hidroxila, através da redução na banda de condução do fotocatalisador, como representado pela Equação 21 (REZA; KURNY; GULSHAN, 2017). Como apresentado na Tabela 8, as matrizes aquosas reais possuem matéria orgânica e íons inorgânicos que competem pelas espécies radicalares formadas, assim como pelos sítios ativos do fotocatalisador (CHOI et al., 2014). Logo, teoricamente, a adição de peróxido de hidrogênio pode gerar um efeito benéfico para o processo de fotocatalise heterogênea em matrizes reais.

Sendo assim, para água de rio, matriz na qual há menor quantidade de matéria orgânica (representada pelos parâmetros de DQO, DBO, sólidos totais dissolvidos e óleos e graxas), e de íons inorgânicos (Tabela 8), foram escolhidas concentrações de peróxido de hidrogênio próximas daquelas testadas para água deionizada. Portanto, em água de rio, foi-se avaliado a adição de 2,8, 5,6, 11,2 e 22,4 mg L⁻¹ de H_2O_2 . Vale ressaltar que o mesmo procedimento experimental utilizado para os experimentos em água de rio foram utilizados, porém, adicionando sulfíto de sódio nas amostras de injeção no HPLC a fim de se consumir o peróxido residual (Equação 40).

Os resultados obtidos para a degradação do antibiótico e consumo do H_2O_2 adicionado durante as condições experimentais mencionadas em água de rio são dispostos na Figura 33. Vale ressaltar que para estes experimentos não se houve variação significativa do pH do meio reacional durante os 120 min de radiação.

Figura 33- (a) Avaliação do efeito da adição de H_2O_2 no processo de fotodegradação de CFC em água de rio. (b) Consumo de H_2O_2 . **Condições iniciais:** $[\text{CFC}] = 3 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,30$.



Fonte: O Autor, 2018.

A adição de H_2O_2 mostrou-se benéfica para o processo fotocatalítico do fármaco, uma vez que para todas as concentrações avaliadas se atingiu concentrações de CFC abaixo do LQ em 80 min de reação (Figura 33a). Além disto, também é possível observar na Figura 33a um maior decaimento da concentração do composto-alvo durante os primeiros minutos de reação quando aplicado o agente oxidante auxiliar. Isto pode ser explicado pela maior geração de radicais hidroxila nos primeiros minutos de reação, como sugere a Figura 33b, na qual este reagente é consumido rapidamente em todas as concentrações avaliadas.

Sabe-se que altas concentrações de peróxido de hidrogênio podem influenciar negativamente o tratamento. Isto, pois quando em excesso, este reagente pode sequestrar radicais hidroxila, gerando espécies menos reativas (Equação 24) assim como podem reagir

com a lacuna positiva do fotocatalisador (Equação 26), diminuindo a produção de radicais para a degradação do fármaco (MALATO et al., 1998; MALATO et al., 2009). Sendo assim, é necessário escolher a concentração ótima deste reagente a ser aplicada ao processo. Pela Figura 33a não é possível distinguir qual concentração foi mais eficiente.

Logo, para a escolha da concentração ótima, analisou-se os dados cinéticos das reações realizadas na presença de peróxido de hidrogênio em água de rio (Tabela 15).

Tabela 15- Constantes cinéticas de pseudo primeira-ordem (k_{ap}) e $t_{1/2}$ para a avaliação do efeito de H_2O_2 no processo de fotocatalise heterogênea em água de rio.

$[H_2O_2]$ (mg L ⁻¹)	k_{ap} (min ⁻¹)	R ²	$t_{1/2}$ (min)
0	0,036	0,9936	19
2,8	0,043	0,9429	16
5,6	0,043	0,9080	16
11,2	0,040	0,9468	17
22,4	0,041	0,9362	17

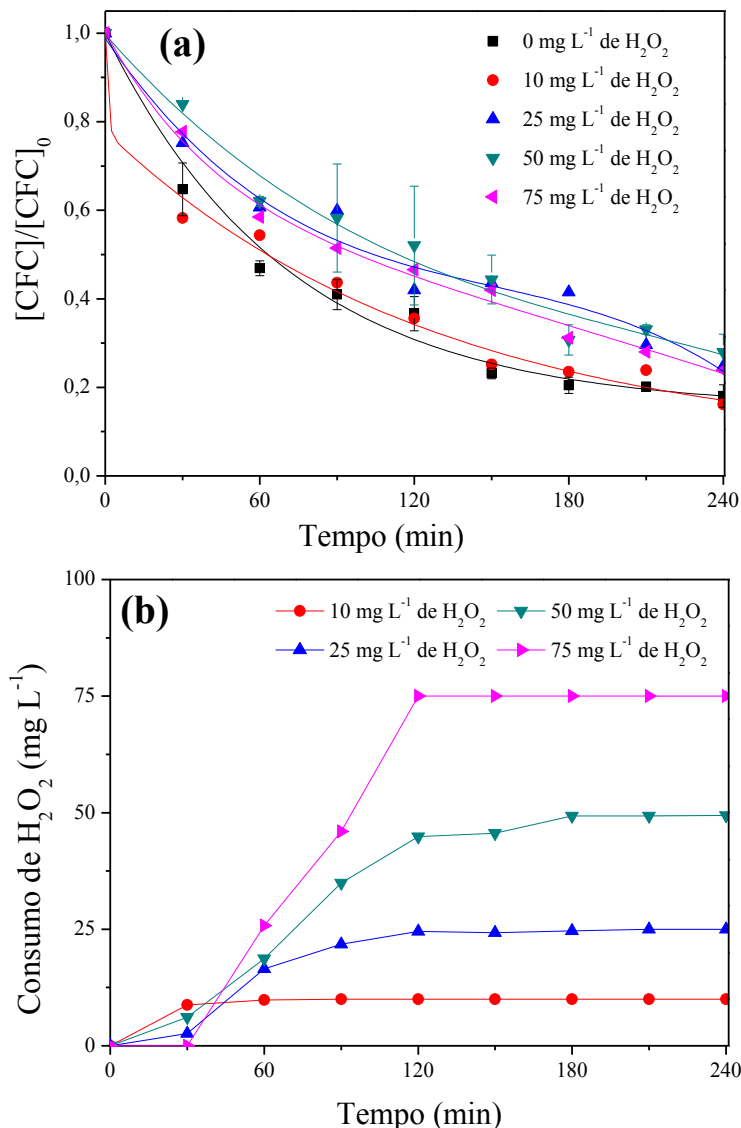
Fonte: O Autor, 2018.

A melhor concentração de peróxido de hidrogênio para os experimentos de água de rio é 2,8 mg L⁻¹, já que possui maior cinética de degradação (Tabela 15).

A matriz de ETE, por sua vez, possui uma alta taxa de carga orgânica e íons inorgânicos (Tabela 8). Por este motivo, testou-se adições de concentrações de H_2O_2 maiores do que aquelas avaliadas para água de rio.

Os perfis de degradação obtidos são representados na Figura 34a, assim como o consumo de H_2O_2 durante a reação (Figura 34b).

Figura 34- (a) Avaliação do efeito da adição de H_2O_2 no processo de fotodegradação de CFC em efluente de ETE. (b) Consumo de H_2O_2 . **Condições iniciais:** $[\text{CFC}] = 3 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 150 \text{ mg L}^{-1}$, pH inicial = 7,00.

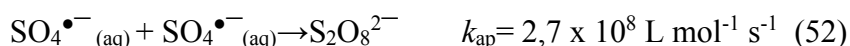


Fonte: O Autor, 2018.

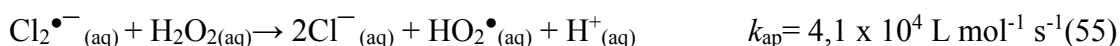
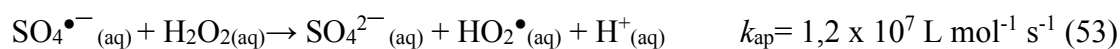
A partir da Figura 34, pode-se inferir que não houve sinergismo no processo fotocatalítico em todas as concentrações de H_2O_2 utilizadas. Tal comportamento difere daquele observado para água de rio.

Sabe-se que matriz aquosa de ETE possui concentrações elevadas de íons inorgânicos no meio (tais como cloreto, sulfato, nitrato, e entre outros) quando comparados com aquelas presentes na água de rio. Estes íons podem diminuir a eficiência de degradação a partir de reações paralelas com radicais hidroxila ou adsorção aos sítios ativos do fotocatalisador, como já mencionado. Todavia, é relatado na literatura que os íons férricos (Fe^{3+}) podem agir como

acceptores de elétrons, prevenindo a recombinação elétron/ lacuna (SARATALE et al., 2014). O ânion persulfato ($S_2O_8^{2-}$), o qual também pode ser gerado no meio na presença de radicais sulfato (Equação 52), também age como acceptor de elétrons (MARSON et al., 2017; ISMAIL et al., 2018). A adição de um agente oxidante ao meio como o H_2O_2 também é utilizada para prevenção da recombinação de elétron/ lacuna, uma vez que este reagente também é um forte acceptor de elétrons (AHMED et al., 2011).



Logo, pode-se inferir que estas espécies inorgânicas presentes na matriz de ETE, estes competem com o peróxido de hidrogênio pelos elétrons da banda de condução do TiO_2 . Além disso, sabe-se que os íons inorgânicos adsorvem na superfície das partículas do fotocatalisador, principalmente o cátion amônio (NH_4^+) e o ânion fosfato (HPO_4^{2-}), ambos presentes na matriz de ETE (41 e 1,4 $mg L^{-1}$, respectivamente). Por estarem adsorvidos na superfície do TiO_2 , isto pode interferir nas reações do peróxido de hidrogênio com o elétron da banda de condução, uma vez que há também uma competição pelos sítios ativos do fotocatalisador, resultando em uma alta concentração de peróxido de hidrogênio no meio (ISMAIL et al., 2018). Desta forma, o consumo de H_2O_2 (Figura 34b) pode ser atribuído a reações paralelas entre este reagente e espécies radicalares, como os radicais hidroxila (Equação 24), radicais sulfato (Equação 53) ou radicais derivados de cloro (Equações 54 e 55), resultando assim em radicais menos reativos, como os radicais hidroperoxila (HO_2^{\bullet}) e, portanto, em menores eficiências de degradação (MARSON et al., 2017).

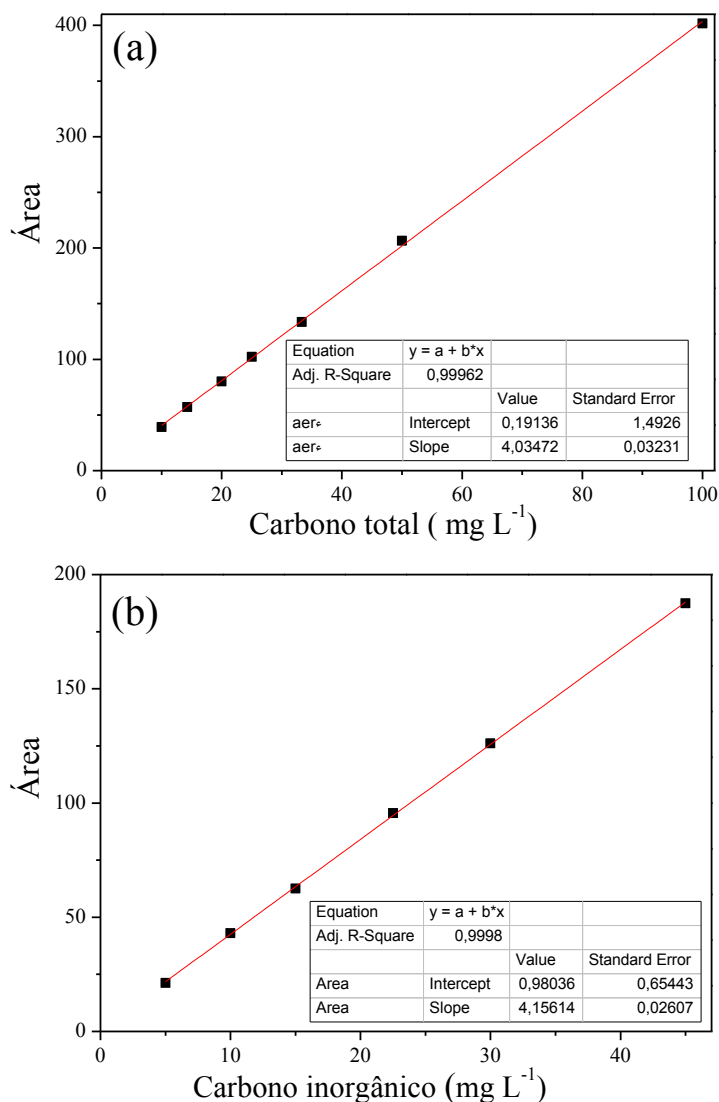


5.3.4. Avaliação da mineralização e ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* para os experimentos em água superficial de rio e efluente de ETE

Assim como para os experimentos em água deionizada, avaliou-se a mineralização obtida para os processos de fotocatalise heterogênea e fotólise em água de rio e efluente de ETE. Entretanto, para estas matrizes, devido a presença de matéria orgânica, não houve necessidade de se aumentar a concentração do composto-alvo a ser degradado. Além disso,

novas curvas com uma maior faixa de concentrações para carbono total e carbono inorgânico foram preparadas (Figura 35).

Figura 35- Curva analítica de calibração para **(a)** Carbono total (10,0 a 100,0 ppm) e **(b)** Carbono inorgânico (5,0 a 45,0 ppm).



Fonte: O Autor, 2018.

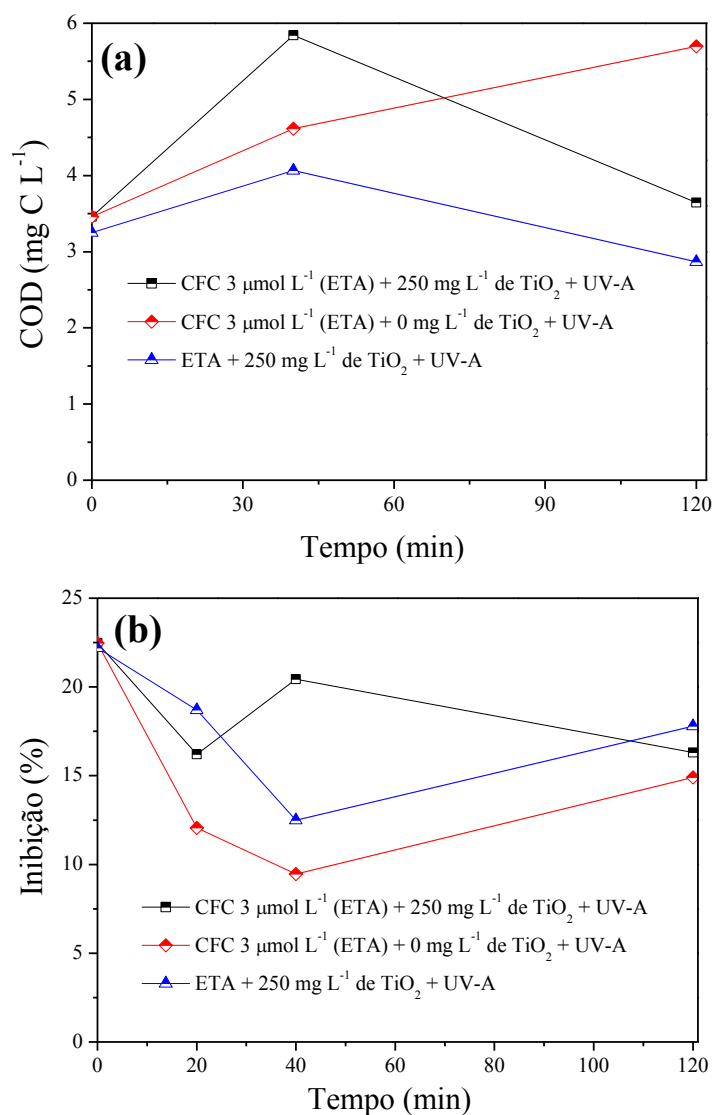
De acordo com os parâmetros das curvas analíticas apresentadas na Figura 35 e com a Equação 35, tem-se que os valores de LD para a determinação de CT e CI são $1,221 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,520 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Logo, de acordo com a Equação 37, os valores de LQ para CT e CI são $4,029 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,732 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Para os processos de fotólise e fotocatalise heterogênea também foram avaliados o efeito da toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* em água de rio (em 0, 20, 40 e 120 min de reação) e em efluente de ETE (em 0, 30, 150 e 240 min de reação).

Experimentos controle de mineralização e toxicidade também foram avaliados em ambas as matrizes. Nestes experimentos, adicionou-se a concentração otimizada de fotocatalisador na respectiva matriz e se realizou o processo de fotocatalise heterogênea da matéria orgânica sem a presença do fármaco.

Os resultados para a mineralização e ensaios de ecotoxicidade para os experimentos em água bruta de rio são apresentados na Figura 36a e Figura 36b, respectivamente.

Figura 36- (a) Mineralização para os experimentos em água bruta de rio e (b) avaliação da evolução da ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* para as degradações realizadas em água bruta de rio.



Fonte: O Autor, 2018.

Observa-se pela Figura 36a que na aplicação do processo de fotólise há um aumento do COD (de 3,5 a 5,7 mg L⁻¹ de COD) até o final do tratamento. Zhao e colaboradores (2018) também observaram um aumento do COD após o tratamento do 2-(dietilhexil)-ftalato em sedimentos pelo processo Fe³⁺/ácido protocatecuico/H₂O₂. Como relatado por estes pesquisadores, o aumento do COD é devido à solubilização da matéria orgânica presente neste efluente. Uma vez que se é filtrado as amostras em membranas 0,45 µm apenas após a retirada de alíquotas para as análises durante a fotodegradação, o aumento de COD dá pela oxidação de compostos orgânicos em espécies menos hidrofóbicas, aumentando os sítos hidrofílicos nas moléculas destes compostos, ou seja, há uma redução do coeficiente de partição (K_{ow}) da matéria orgânica do efluente, e portanto, uma maior disponibilidade destas espécies em meio aquoso em relação as partículas em suspensão (MECOZZI et al., 2006; ROMERO et al., 2011).

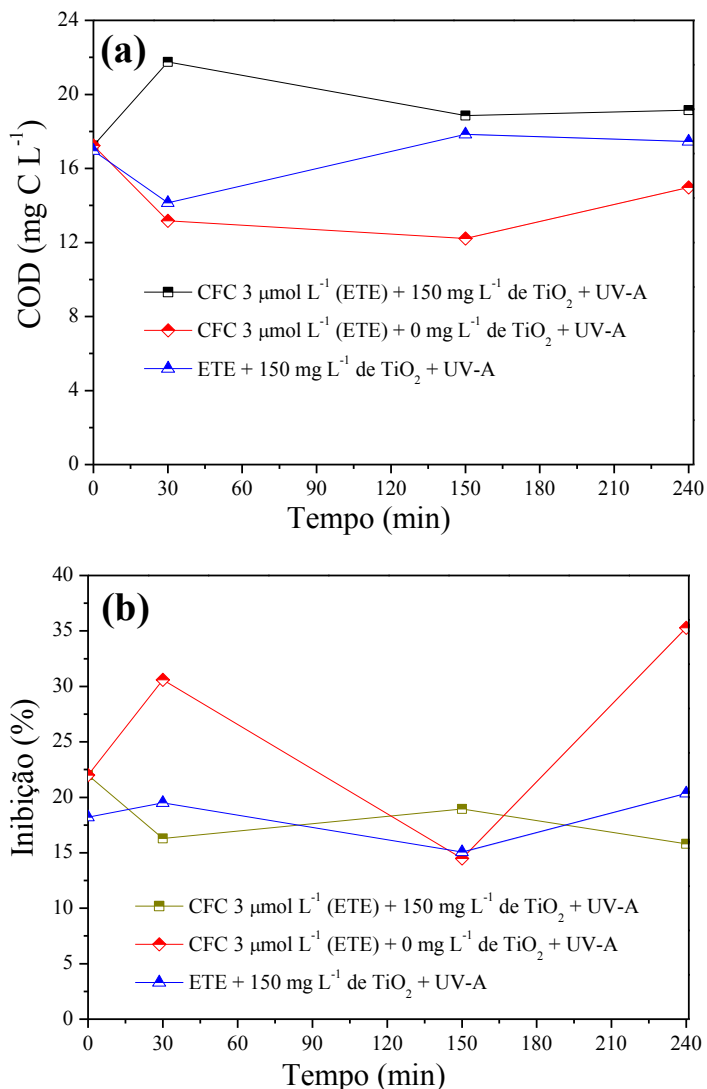
Já nos processos que utilizam fotocatalisador (Figura 36a), nota-se um aumento do COD inicialmente até os primeiros 40 min de reação, de 3,5 a 5,8 mg L⁻¹ de COD para o experimento na presença de CFC e de 3,2 a 4,1 mg L⁻¹ de COD para o experimento na ausência de CFC. Isto é devido à solubilização da matéria orgânica, como mencionado para o processo de fotólise. Porém, ao final do tratamento, há um decaimento do COD, atingindo 3,6 e 2,9 mg L⁻¹ de COD nos experimentos com o CFC presente e ausente, respectivamente. Logo, tem-se que os radicais hidroxila formados durante o tempo de reação foram eficientes e essenciais para mineralizar parte dos compostos presentes em solução (ZHAO et al., 2018). Ao se comparar o experimento realizado na ausência de CFC com aquele em que o antibiótico é degradado, percebe-se que quando o antibiótico CFC é degradado, há um maior aumento de COD aos 40 min. Isto sugere a formação de produtos de transformação do CFC e também a oxidação da matéria orgânica, aumentando sua solubilidade.

Pela Figura 36b, por sua vez, tem-se que a solução inicial de CFC em água de rio apresentou uma toxicidade de 22%, a qual é semelhante à apresentada em água deionizada (24%), indicando não haver um sinergismo de inibição do fármaco com a matriz que também apresenta inibição de 22%. Nos primeiros 20 min de reação os produtos gerados pela degradação da matéria orgânica durante todos os experimentos avaliados apresentaram inibição para a bactéria *Vibrio fischeri*. Entretanto, aos 40 min de reação, a degradação do CFC por fotocatalise heterogênea apresentou maior toxicidade do que os demais processos (20%), indicando a formação de produtos de transformação do composto-alvo que são mais tóxicos. Vale ressaltar que estes produtos de transformação são oxidados (como também mostra a Figura 36a), dando origem a compostos menos tóxicos do que a solução inicial ao

final do tratamento (Figura 36b), apresentando inibição de 16%. Com estes resultados, tem-se que as condições otimizadas para o tratamento de CFC em água bruta de rio são eficientes para o tratamento, entretanto, seria ideal um maior tempo de reação para uma melhor mineralização da matéria orgânica. Outra alternativa seria acoplar o processo de fotocatalise heterogênea como pós tratamento a outros processos, tais como os convencionais, os quais iriam inicialmente reduzir a quantidade de matéria orgânica presente no efluente, o que pode aumentar a eficiência do processo avaliado neste estudo. A aplicação como pré-tratamento também pode ser viável, uma vez que a degradação da matéria orgânica pode gerar compostos mais biodegradáveis.

Os resultados para a mineralização e ensaios de ecotoxicidade para os experimentos em efluente de ETE são apresentados na Figura 37a e Figura 37b, respectivamente.

Figura 37- (a) Mineralização para os experimentos em efluente de ETE e (b) avaliação da evolução da ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* para as degradações realizadas em efluente de ETE.



Fonte: O Autor, 2018.

Pela Figura 37a, percebe-se que o processo de fotólise do CFC é a que apresentou maior mineralização nos primeiros minutos, decaindo de 17,2 para 13,2 mg L^{-1} de COD. Este comportamento foi diferente daquele observado para os experimentos realizados com dióxido de titânio, nos quais houve inicialmente um aumento de COD. Como mencionado para a análise de COD em água bruta de rio, na utilização de processos de oxidação avançada, radicais hidroxila são formados e podem oxidar a matéria orgânica em compostos mais solúveis, portanto, aumentando o COD inicialmente, para posterior mineralização destas espécies (ZHAO et al., 2018). Para o restante do tratamento, após os 30 min de reação, em todas as condições avaliadas em ETE, manteve-se o COD praticamente constante até os 240

min de reação, indicando a formação de produtos de transformação mais recalcitrantes. Isso se justifica pelo perfil de toxicidade apresentado durante os processos de fotocatalise heterogênea (Figura 37b), os quais também mostraram valores de inibição praticamente constantes após os 30 min iniciais de reação, sendo que o experimento de fotocatalise na presença de CFC apresentou inibição de 16% ao fim do tratamento, enquanto que o experimento na ausência de CFC teve 20% de inibição após 240 min.

O processo de fotólise, por sua vez, apresentou maior toxicidade ao final do tratamento (35,3%). Sendo assim, pode-se afirmar que mesmo não ocorrendo mineralização, houve a formação de produtos de transformação mais tóxicos até os 240 min de reação. Além disso, ao se comparar as mineralizações obtidas pelo processo de fotólise em água bruta de rio (Figura 36a) e em efluente de ETE (Figura 37a), tem-se que o aumento de COD ocorreu apenas em água de rio, indicando que a matéria orgânica não solúvel da matriz água de rio é mais facilmente oxidada pela radiação UV-A do que a matéria orgânica não solúvel em efluente de ETE.

A partir dos resultados apresentados na Figura 37, pode-se afirmar que mesmo o processo de fotocatalise heterogênea apresentando boas eficiências de degradação após 240 min de reação, é necessário um maior tempo de tratamento para que se obtenha melhores taxas de mineralização e inibições de bioluminescência ainda menores para a bactéria *Vibrio fischeri*. Assim como para água de rio, outra alternativa seria acoplar o processo de fotocatalise heterogênea como pós ou pré tratamento a outros processos convencionais.

5.4. Comparação dos resultados obtidos para as diferentes matrizes aquosas (água deionizada, água superficial de rio e efluente de ETE)

A Tabela 16 traz os principais resultados obtidos para as diferentes matrizes. A partir desses resultados, nota-se a influência da composição da matriz aquosa sobre o processo de fotocatalise heterogênea. Pode-se concluir que quanto maior a complexidade da matriz (Tabela 8), maior tempo de reação será necessário, uma vez que haverá maior concentração de matéria orgânica e íons inorgânicos, os quais agem como interferentes para a degradação do CFC, como já comentado. Além disso, a composição da matriz pode influenciar no efeito causado pela adição de H₂O₂. A eficiência de mineralização do processo também é dependente da quantidade de matéria orgânica presente assim como do tempo de radiação. Vale ressaltar que tais parâmetros também podem influenciar na geração de produtos de transformação menos tóxicos para a bactéria *Vibrio fischeri*, e possivelmente mais

biodegradáveis, o que possibilita a aplicação de outros processos acoplados para o melhor tratamento. Desta forma, afirma-se que para o tratamento do fármaco CFC por fotocatalise heterogênea, a composição da matriz em que este fármaco esta presente deve ser considerada, a fim de se obter uma boa eficiência do processo.

Tabela 16- Principais resultados obtidos para a degradação de CFC em água deionizada, água bruta de rio e efluente de ETE.

Matriz	[TiO ₂] (mg L ⁻¹)	pH do meio reacional	Tempo de radiação UV-A (min)	Efeito da adição de H ₂ O ₂	Mineralização ao final do tratamento	Toxicidade aguda para <i>Vibrio fischeri</i>
Água deionizada	100	5,70 (natural da solução)	30	Efeito antagônico	Eficiente (20 μmol L ⁻¹ de CFC)	Geração de produtos menos tóxicos
Água superficial de rio	250	6,30 (natural matriz)	120	Efeito sinérgico	Ineficiente no tempo de reação avaliado	Geração de produtos menos tóxicos
Efluente de ETE	150	7,0 (natural da matriz)	240	Efeito antagônico	Ineficiente no tempo de reação avaliado	Geração de produtos menos tóxicos, exceto para fotólise

Fonte: O Autor, 2018.

6. CONCLUSÕES

A otimização univariada dos parâmetros operacionais do processo de fotocatalise heterogênea mostrou que a degradação do antibiótico Cloranfenicol pelo processo de fotocatalise heterogênea é muito influenciada pela concentração do fotocatalisador, assim como pela adição de peróxido de hidrogênio. Todavia, mesmo gerando cinéticas de reação diferentes, a utilização de diferentes meios reacionais também resulta em eficiências satisfatórias.

Para água deionizada, observou-se que os processos de fotólise e adsorção/dessorção não demonstraram remoções significativas do composto-alvo e, portanto, é necessária a aplicação de fotocatalisador. No processo de fotocatalise heterogênea, uma concentração abaixo do limite de quantificação foi atingida após 30 min quando aplicados 100 mg L⁻¹ do fotocatalisador TiO₂ Degussa P25 e pH natural da solução. Além disto, a adição de H₂O₂ causou um efeito antagônico, o que pode ser explicado pela baixa concentração do composto-alvo no meio, assim como pela modificação da superfície do fotocatalisador na presença deste reagente adicional.

A eficiência de mineralização foi avaliada para a degradação de 20 μmol L⁻¹ de CFC durante 180 min para os processos de fotólise e fotocatalise heterogênea na presença de 100 mg L⁻¹ de TiO₂, uma vez que esta análise é inviável para a menor concentração do fármaco, na qual o COD teórico inicial é menor do que o LQ para a determinação de CT. Nesta análise verificou-se que o processo de fotocatalise heterogênea em água deionizada é uma alternativa viável para a degradação do CFC, apresentando boa eficiência de mineralização (72%) após 180 min, diferentemente do processo de fotólise, no qual não houve redução de COD. Além disso, para a degradação de CFC 20 μmol L⁻¹ por fotocatalise heterogênea foram identificados 9 produtos de transformação por UHPLC-QTOF. Todavia, apenas três foram formados em maiores concentrações, sendo eles PT1 e PT2, isômeros de posição formados pela adição de hidroxila a molécula de CFC e PT3, caracterizado pela formação de uma dupla ligação adicional em relação ao composto inicial.

Além disso, os testes de toxicidade para a *Vibrio fischeri* em água deionizada mostraram que os produtos de transformação gerados em ambas as concentrações testadas e nos diferentes processos (fotólise e fotocatalise) são menos tóxicos para este organismo-teste.

A otimização univariada do processo fotocatalítico em matrizes aquosas reais, por sua vez, mostrou a forte influência de interferentes no meio, tais como íons inorgânicos e matéria orgânica. Nestes experimentos, notou-se que quanto maior a complexidade da matriz, menos

eficiente é o processo e, portanto, maiores tempos de radiação UV-A são necessários, uma vez que as espécies interferentes competem por radicais hidroxila e sítios ativos do fotocatalisador.

Para água de rio, 120 min de radiação UV-A e 250 mg L⁻¹ de TiO₂ foram necessários para não ser possível quantificar o composto-alvo, entretanto, ao se avaliar a mineralização, tem-se que um maior tempo de reação seria necessário, ou acoplar outros processos como pré ou pós tratamento, já que esta mostrou-se ineficiente após o tempo de reação avaliado. Isto, pois, inicialmente, o COD aumentou devido à solubilização da matéria orgânica da matriz. Nesta matriz, a adição de H₂O₂ resultou em maiores cinéticas de reação, mesmo em baixas concentrações (2,8 mg L⁻¹). Este fato se deve a maior geração de radicais hidroxila inicialmente, os quais degradam o composto-alvo assim como a matéria orgânica no meio (presente em baixa concentração). Já para efluente de ETE, as melhores condições de degradação foram 240 min de reação na presença de 150 mg L⁻¹, na ausência de H₂O₂. A utilização de menor concentração de fotocatalisador em ETE é devido à maior contribuição do processo de fotólise (71% de degradação) para a remoção do fármaco CFC do meio, devido a possível presença de espécies orgânicas radicalares, assim como de radicais inorgânicos como o radical sulfato e cloreto, capazes de oxidar a matéria orgânica. Assim como para água de rio, outras medidas seriam necessárias para taxas eficientes de mineralização, já que inicialmente, o COD também aumentou devido à solubilização da matéria orgânica. O H₂O₂, neste caso, compete pelos elétrons da banda de condução com os íons férricos e os radicais persulfato presentes na matriz, assim como pelos sítios ativos do fotocatalisador com os íons inorgânicos, principalmente com os íons amônio e fosfato, e desta forma, sua adição ao meio resulta em reações paralelas, no qual age como sequestrador de radicais hidroxila.

Vale ressaltar que melhores cinéticas de reação foram obtidas em pH mais ácido (3,50), entretanto, optou-se por utilizar o pH natural das matrizes, de forma a se evitar os processos de acidificação do meio para realização do tratamento e posterior neutralização da solução para descarte.

Além disso, de acordo com os testes de toxicidade para a bactéria *Vibrio fischeri* para as matrizes reais, tem-se que não houve geração de produtos com altos valores de inibição, mesmo na matriz mais complexa (ETE).

Portanto, a partir deste trabalho, pode-se afirmar que para o tratamento do antibiótico CFC por fotocatalise heterogênea, deve-se considerar a matriz aquosa na qual o composto-alvo está presente, pois a eficiência do processo, assim como os parâmetros operacionais, são dependentes da composição da matriz aquosa.

7. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Definição Fármaco pela ANVISA**. Disponível em:

<<http://www.anvisa.gov.br/hotsite/genericos/profissionais/conceitos.htm>>. Acesso em: 27 dez. 2017 às 14:39 hras.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **RDC Nº 166**. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em:

<http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401> Acesso em: 14 mar. 2018 às 13:24 hras.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Venda de medicamentos**, 2016. Disponível em:

<<http://portal.anvisa.gov.br/documents/374947/3413536/Anu%C3%A1rio+Estat%C3%ADstico+do+Mercado+Farmac%C3%AAutico+-+2016/485ddf50-a37f-469f-89e5-29643c5c9df5>>. Acesso em: 27 dez. 2017 às 15:03 hras.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15411-3: Ecotoxicologia aquática: Determinação do efeito inibitório de amostras aquosas sobre a emissão da bioluminescência de *Vibrio fischeri* (Ensaio de bactéria luminescente). Parte 3: Método utilizando bactéria liofilizada**. Rio de Janeiro, 2012.

AHMAD, R.; AHMAD, Z.; KHAN, A. U.; MASTOI, N. R.; ASLAM, M.; KIM, J. Photocatalytic systems as advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 4143-4164, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.009>

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB, M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 311-330, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>

AJIT, K.; SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A global perspective on the uses, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 725-759, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.026>

ALDER, A. C.; MICARDELL, C. S.; GOLET, E. M.; IBRIC, S.; MOLNAR, E.; NIPALES, N. S.; GIGER, W. Occurrence and fate of fluoroquinolone, macrolide and sulfonamide antibiotics during wastewater treatment and in ambient waters in Switzerland. In: DAUGHTON, C. G.; JONES-LEPP, T. L. (Ed). **Pharmaceuticals and personal care products in the environment: scientific and regulatory issues**. Washington, D. C: American Chemical Society, 2001. p. 39-54.

<https://doi.org/10.1021/bk-2001-0791.ch003>

ANDRADE, L. S. D.; ANDRADE, R. L. B. D.; BECKER, A. G.; BALDISSEROTTO, B. Survival and behavior of silver catfish, *Rhamdia quelen*, submitted to antibiotics and sodium. **Ciência Rural**, v. 36, n. 3, p. 1004-1007, 2006.
<https://doi.org/10.1590/S0103-84782006000300047>

ARAÚJO, J. S. **Fotocatálise heterogênea de Nb₂O₅ aplicada ao tratamento de efluente da ETE- UFRN**. 2017. 50 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Tradução técnica de Ricardo Bicca de Alencastro da 5ª Edição norte-americana. Porto Alegre, RS: Bookman, 2012. cap. 14, p. 572-576.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>

BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M. Mixed-phase TiO₂ photocatalysis: correlation between phase composition and photodecomposition of water pollutants. **Reviews in Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 1, p. 11-28, 2017.
<https://doi.org/10.1515/revic-2016-0001>

BALOGH, T. S.; PEDRIALI, C. A.; BABY, A. R.; VELASCO, M. V. R.; KANEKO, T. M. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 86, n. 4, p. 732-742, 2011.
<https://doi.org/10.1590/S0365-05962011000400016>

BARBOSA, M. O.; MOREIRA, N. F. F.; RIBEIRO, A. R.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watchlist of EU Decision 2015/ 495. **Water Research**, v. 94, p. 257-279, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>

BASTOS, R. V. **Estudo da degradação do antibiótico sulfametoxazol em solução aquosa por fotólise**. 2012. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BERNABEU, A.; VERCHER, R. F.; SANTOS-JUANES, L.; SIMÓN, P. J.; LARDIN, C.; MARTÍNEZ, M. A.; VICENTE, J. A.; GONZÁLEZ, R.; LLOSÁ, C.; ARQUES, A.; AMAT, A. M. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plants effluents. **Catalysis Today**, v.161, p. 235-240, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.025>

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000400015>

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300027>

BORGES, M. E.; HERNÁNDEZ, T.; ESPARZA, P. Photocatalysis as potential tertiary treatment of urban wastewater: new photocatalytic materials. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, p. 431-436, 2014.

<https://doi.org/10.1007/s10098-013-0637-z>

BUENO, M. J. M.; GOMEZ, M. J.; HERRERA, S.; HERNANDO, M. D.; AGUERA, A. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. **Environmental Pollution**, v. 164, p. 267-273, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.038>

CARBAJO, J.; JIMÉNEZ, M.; MIRALLES, S.; MALATO, S.; FARALDOS, M.; BAHAMONDE, A. Study of application of titania catalysts on solar photocatalysis: Influence of type of pollutants and water matrices. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 64-73, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.092>

CHATZITAKIS, A.; BERBERIDOU, C.; PASPALTSIS, I.; KYRIAKOU, G.; SKAVIADIS, T.; POULIOS, I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. **Water Research**, v. 42, p. 386-394, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.030>

CHEN, P.; WANG, F.; CHEN, Z.-F.; ZHANG, Q.; SU, Y.; SHEN, L.; YAO, K.; LIU, Y.; CAI, Z.; LV, W.; LIU, G. Study of photocatalytic mechanism and detoxicity of gemfibrozil by a sunlight-driven TiO₂/ carbon dots photocatalyst: The significant roles of reactive oxygen species. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 250-259, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.040>

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation process (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582-598, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>

CHOI, J.; LEE, H.; CHOI, Y.; KIM, S.; LEE, S.; LEE, S.; CHOI, W.; LEE, J. Heterogeneous photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Effects of wastewater effluent matrix and catalyst modifications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 8-16, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.032>

DE ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 11, n.2. p. 387-401, 2016.

<https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>

DE LA CRUZ, N.; ESQUIUS, L.; GRANDJEAN, D.; MAGNET, A.; TUNGLER, A.; DE ALENCASTRO, L. F.; PULGARÍN, C. Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. **Water Research**, v. 47, p. 5836-5845, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.005>

DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTO (DMAE). **Esgoto**. Disponível em: < <http://www.dmae.mg.gov.br/?pagina=Conteudo&id=767>> Acesso em: 18 jul. 2018 às 14:31 hras.

DEVI, P.; DAS, U.; DALAI, A. K. *In-situ* chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 643-657, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.032>

DIAS, I. N. **Degradação de Fluoreno, Sulfametoxazol e Trimetoprima por fotocatalise, foto-Fenton e foto-Fenton mediado por complexos de ferrioxalato utilizando radiação solar natural e artificial**. 2015. 139 p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química)- Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53-229, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)

DINOS, G. P.; ATHANASSOPOULOS, C. M.; MISSIRI, D. A.; GIANNOPOULOU, P. C.; VLACHOGIANNIS, I. A.; PAPADOPOULOS, G. E.; PAPAIAONNOU, D.; KALPAXIS, D. L. Chloramphenicol derivatives as antibacterial and anticancer agents: Historic problems and current solutions. **Antibiotics**, v. 5, n. 2., p. 20-41, 2016.

<https://doi.org/10.3390/antibiotics5020020>

EISENBERG, G. Colorimetric determination of hydrogen peroxide. **Industrial and Engineering Chemistry**, Analytical Edition, v. 15, n. 5, p. 327-328, 1943.

<https://doi.org/10.1021/i560117a011>

FABRIS, C. B.; MARMENTINI JUNIOR, V. **Avaliação da concentração residual de ferro em efluente têxtil tratado por eletrofloculação**. 2013. 39 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Tecnologia em Gestão Ambiental)- Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Campus Medianeira, Medianeira, 2013.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

<https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000400020>

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. 160 p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005. Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/.../TESE.SHS.FERREIRA.16.12.2005.pdf>. Acesso em: 17 jul. 2018 às 18: 41 hras.

GAO, C.; WANG, J.; XU, H.; XIONG, Y. Coordination chemistry in the design of heterogeneous photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 46, p. 2799-2823, 2017.

<https://doi.org/10.1039/C6CS00727A>

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1-12, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300032>

GOMES JÚNIOR, O.; BORGES NETO, W.; MACHADO, A. E. H.; DANIEL, D.; TROVÓ, A. G. Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: Identification of transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v. 110, p. 133-140, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.017>

GROSS-SOROKIN, M. Y.; ROAST, S. D.; BRIGHTY, G. C. Assessment of feminization of male fish in English rivers by the Environmental Agency of England and Wales.

Environmental Health Perspectives, v. 114 (S-1), p. 147-151, 2006.

<https://doi.org/10.1289/ehp.8068>

GUIDI, L. R.; OLIVEIRA, M. C. P. P.; TETTE, P. A. S.; GLORIA, M. B. A. In: III Conferência Nacional sobre Defesa Agropecuária, 2012, Salvador, Anais da III Conferência Nacional sobre Defesa Agropecuária, p. 58, 2012a.

GUIDI, L. R.; SILVA, L. H. M.; FERNANDES, C.; ENGESETH, N. J.; GLORIA, M. B. A. LC-MS/MS determination of chloramphenicol in food of animal origin in Brazil. **Scientia Chromatographica**, v. 7, n. 4, p. 287-295, 2015.

<https://doi.org/10.4322/sc.2016.010>

GUNNARSSON, L.; ADOLFSSON-ERICI, M.; BJORLENIUS, B.; RUTGERSSON, C.; FORLIN, L.; LARSSON, D. G. J. Comparison of six different sewage treatment processes- reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish.

Science of the Total Environment, v. 407, n 19, p. 5235-5242, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.018>

HANEKAMP, J. C.; BAST, A. Antibiotics exposure and health risks: Chloramphenicol.

Environmental Toxicology and Pharmacology, v. 39, p. 213-220, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.etap.2014.11.016>

HASSAN, M.; ZHAO, Y.; XIE, B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 264-275, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.093>

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, p. 185-297, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>

HIRSCH, R.; TERNES, T. A.; HABERER, K.; KRATZ K.-L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 109-118, 1999.

[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00337-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00337-4)

International Agency for Research on Cancer (IARC). Summary of Data Reported and Evaluated. **Pharmaceutical Drugs**, v. 50, 1997. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php>. Acesso em: 10 jan. 2018 às 15: 29 horas

Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). **DOQ-CGCRE-008**: Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos, Revisão 05. Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf>. Acesso em: 14 de mar. 2018 às 13:19 horas.

IOANNOU, L. A.; HAPESHI, E.; VASQUEZ, M. I.; MANTZAVINOS, D.; FATTA-KASSINOS, D. Solar/ TiO₂ photocatalytic decomposition of β -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater. **Solar Energy**, v. 85, p. 1915-1926, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.04.031>

ISMAIL, L.; FERRONATO, C.; FINE, L.; JABER, F.; CHOVELON, J-M. Effect of water constituents on degradation of sulfaclozine in the three systems: UV/ TiO₂, UV/ K₂S₂O₈, e UV/ TiO₂/ K₂S₂O₈. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 2651-2663, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0629-3>

IVESIĆ, M.; KRIVOHLAVEK, A.; ZUNTAR, I.; TOLIĆ, S.; SIKIĆ, S.; MUSIĆ, V.; PAVLIĆ, I.; BURSIK, A.; GALIĆ, N. Monitoring of selected pharmaceuticals in surface waters of Croatia. **Environmental Science Pollution and Research**, v. 24, n. 29, p. 23389-23400, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9894-4>

JALLOULI, N.; ELGHNIJI, K.; HENTATI, O.; RIBEIRO, A. R.; SILVA, A. M. T.; KSIBI, M. UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 329-336, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.045>

JALLOULI, N.; PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; RIBEIRO, A. R.; MOREIRA, N. F. F.; FARIA, J. L.; HENTATI, O.; SILVA, A. M. T.; KSIBI, M. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industrial wastewaters using a TiO₂/ UV-LED system. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 976-984, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.045>

KAUR, J.; SINGHAL, S. Heterogeneous photocatalytic degradation of rose bengal: Effect of operational parameters. **Physica B**, v. 450, p. 49-53, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.05.069>

KAUR, A.; UMAR, A.; KANSAL, S. K. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Applied Catalysis A: General**, v. 510, p. 134-155, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.008>

KLAMERTH, N.; MALATO, S.; AGUERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. **Water Research**, v. 47, p. 833-840, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.008>

KLATTE, S.; SCHAEFER, H.-C.; HEMPEL, M. Pharmaceuticals in the environment – A short review on options to minimize the exposure of humans, animals and ecosystems. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 5, p. 61-66, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.scp.2016.07.001>

KOU, J.; LU, C.; WANG, J.; CHEN, Y.; XU, Z.; VARMA, R. S. Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations. **Chemical Reviews**, v. 117, p. 1445-1514, 2017.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00396>

LAI, W. W-P.; CHUANG, Y-C.; LIN, A. Y-C. The effects and the toxicity increases caused by bicarbonate, chloride, and other water components during the UV/ TiO₂ degradation of oxazaphosphorine drugs. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 14595-14604, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s11356-017-9005-6>

LEE, C. M.; PALANIANDY, P.; DAHLAN, I. Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by TiO₂ heterogeneous photocatalysis: a review. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, p. 611-630, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s12665-017-6924-y>

LIN, C.; LIN, K-S. Photocatalytic oxidation of toxic organohalides with TiO₂/ UV: The effects of humic substances and organic mixtures. **Chemosphere**, v. 66, p. 1872-1877, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.08.027>

LOFRANO, G.; LIBRALATO, G.; ADINOLFI, R.; SILICIANO, A.; IANNECE, P.; GUIDA, M.; GUIGNI, M.; GHIRARDINI, A. V.; CAROTENUDO, M. Photocatalytic degradation of the antibiotic chloramphenicol and effluent toxicity effects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 123, p. 65-71, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.039>

LÓPEZ-SERNA, B.; KASPRZYK-HODERN, B.; PETROVIÉ, M.; BARCELÓ, D. Multi-residue enantiomeric analysis of pharmaceuticals and their active metabolites in the Guadalquivir River basin (South Spain) by chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 18, p. 5859-5873, 2013.

<https://doi.org/10.1007/s00216-013-6900-7>

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, p. 619-641, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; BRAUN, B.; MALDONADO, M. I. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 17, p. 347-356, 1998.

[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00019-8)

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

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>

MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; OLLER, I.; POLO, I.; SÁNCHEZ-MORENO, R. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 15-23, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.017>

MARGIOTTA-CASALUCI, L.; HANNAH, R. E.; SUMPTER, J. P. Mode of action of human pharmaceuticals in fish: the effects of the 5-alpha-reductase inhibitor, dutasteride, on reproduction as case study. **Aquatic Toxicology**, v. 128-129, p. 113-123, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.12.003>

MARSON, E. O.; DE PAIVA, V. A. B.; GONÇALVES, B. R.; GOMES JÚNIOR, O.; BORGES NETO, W.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Degradation of Direct Red 81 mediated Fenton reactions: multivariate optimization, effect of chloride and sulfate, and acute ecotoxicity assessment, **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 7, p. 6176-6186, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6977-6>

MECOZZI, R.; DI PALMA, L.; MERLI, C. Experimental in situ chemical peroxidation of atrazine in contaminated soil. **Chemosphere**, v. 62, p. 1481-1489, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.06.011>

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

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>

MENDES, I. **Avaliação do processo oxidativo avançado com H₂O₂/ UV para a degradação do antibiótico amoxicilina**. 2013. 92 p. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Tecnologia Ambiental)- Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2013.

MIRANDA, S. I. M. **Remoção de fármacos de Águas Contaminadas. Avaliação de vários substratos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Análises Químicas Ambientais)- Departamento de Química, Universidade de Évoras, Évoras, 2014.

MITCHELL, S. M.; ULLMAN, J. L.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Hydrolysis of amphenicol and macrolide antibiotics: Chloramphenicol, florfenicol, spiramycin and tylosin.

Chemosphere, v. 134, p. 504-511, 2015

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.050>

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. CADERNO TEMÁTICO, APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DESINFECÇÃO DE ÁGUA E AR. **Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP**, Campinas, v. 4, 2005.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquosas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MURGOLO, S.; YARGEAU, V.; GERBASI, R.; VISENTIN, F.; EL HABRA, N.; RICCO, G.; LACCHETTI, I.; CARERE, M.; CURRI, M. L.; MASCOLO, G. A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 103-111, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.125>

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169-189, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>

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

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 117, p. 11302-11336, 2017.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>

OH, W-D.; DONG, Z.; LIM, T-T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 194, p. 169-201, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>

PAPAGEORGIU, M.; KOSMA, C.; LAMBROPOULOU, D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 547-569, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.047>

PATROLECCO, L.; CAPRI, S.; ADEMOLLO, N. Occurrence of selected pharmaceuticals in the principal sewage treatment plants in Rome (Italy) and in the receiving surface waters.

Environmental Science and Pollution Research, v. 22, n. 8, p. 5864-5876, 2015.

<https://doi.org/10.1007/s11356-014-3765-z>

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BRYNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M.

H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>

PENG, X.; WANG, Z.; KUANG, W.; TAN, J.; LI, K. A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, afloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China. **Science of the Total Environment**, v. 371, p. 314-322, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.001>

PEREIRA, D. G. Importância do metabolismo no planejamento de fármacos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 171-177, 2007.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100029>

PINHO, E. A. S.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P.; TORRES, N. H. Tratamento de esgoto sanitário contendo micropoluentes no Brasil: revisão. **Bioenergia em Revistas: Diálogos**, ano7, n. 2, p. 46-63, 2017.

PRIETO-RODRIGUEZ, L.; MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; AGUERA, A.; LI PUMA, G.; MALATO, S. Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211-212, p. 131-137, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.008>

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 10-18, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026>

RESENDE E SILVA, F. L. **Síntese e caracterização de nano estruturas à base de dióxido de titânio**. 2012. 102 p. Dissertação (Mestrado em Física)- Curso de Pós- Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

REZA, K. M.; KURNY, A. S. W.; GULSHAN, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. **Applied Water Science**, v. 7, p. 1569-1578, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>

RICARDO, I. R. **Influência das espécies de ferro e matrizes aquosas na degradação do antibiótico cloranfenicol pelo processo foto-Fenton: identificação de produtos de transformação**. 2017. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal de Uberlândia, 2017.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R. Treatment Technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361-380, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>

ROLAIN, J. M.; BAQUERO, F. The refusal of the Society to accept antibiotic toxicity: missing opportunities for therapy of severe infections. **Clinical Microbiology and Infection**, v. 22, n. 5, p. 423-427, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.cmi.2016.03.026>

ROMERO, A.; SANTOS, A.; CORDERO, T.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; ROSAS, J. M.; VICENTE, F. Soil remediation by Fenton-like process: phenol removal and soil organic matter modification. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 36-43, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.022>

SALIMI, M.; ESRAFILI, A.; GHOLAMI, M.; JAFARI, A. J.; KALANTARY, R. R.; FARZADKIA, M.; KERMANI, M.; SOBHI, H. R. Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP Technologies. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, p. 414-436, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s10661-017-6097-x>

SARATALE, R. G.; NOH, H. S.; SONG, J. Y.; KIM, D. S. Influence of parameters on the photocatalytic degradation of phenol contaminants in wastewater using TiO₂/ UV system. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 49, p. 1542-1552, 2014.

SCARCELA, A. M. A.; MUNIZ, J. W. A.; CIRQUEIRA, J. Z. Investigação do uso indiscriminado de amoxicilina em crianças na faixa etária de 2 a 10 anos. **Cenarium Farmacêutico**, Ano 4, n° 4, 2011.

SHAYEGAN, Z.; LEE, C-S.; HAGHIGHAT, F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 2408-2439, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.153>

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição norte-americana. São Paulo, SP: Editora Thomson, 2006. cap. 8. p. 200.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. CADERNO TEMÁTICO: ORIGEM E DESTINO DE INTERFERENTES ENDÓCRINOS EM ÁGUAS NATURAIS. **Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP**, Campinas, v. 6, 2007.

SRIKANTH, B.; GOUTHAM, R.; NARAYAN, R. B.; RAMPRASATH, A.; GOPINATH, K. P.; SANKARANARAYANAN, A. R. Recent advancements in supporting materials for immobilized photocatalytic applications in waste water treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 60-78, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.063>

SUDHAKARAN, S.; MAENG, S. K.; AMY, G. Hybridization of natural systems with advanced treatment processes for organic micropollutant removals: New concepts in multi-barrier treatment. **Chemosphere**, v. 92, p. 731-737, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.04.021>

TAHRANI, L.; VAN LOCO, J.; BEN MANSOUR, H.; REYNS, T. Occurrence of antibiotics in pharmaceutical industrial wastewater, wastewater treatment plant and sea waters in Tunisia. **Journal of Water and Health**, v. 14, n. 2, p. 208-213, 2016.

<https://doi.org/10.2166/wh.2015.224>

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. CADERNO TEMÁTICO, PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, CONCEITOS TEÓRICOS. **Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP**, Campinas, v. 3, 2004.

TIWARI, B.; SELLAMUTHU, B.; OUARDA, Y.; DROGUI, P.; TYAGI, R. D.; BUELNA, G. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 1-12, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.042>

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; SIRTORI, C.; MALATO, S. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. **Water Research**, v. 43, p. 3922-3931, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.006>

USP TECHNOLOGIES - Solutions for a clean environment. **Titanium Oxalate (Spectrophotometric)**. Disponível em: <<http://www.h2o2.com/technical-library/analytical-methods/default.aspx?pid=71&name=Titanium-Oxalate-Spectrophotometric>>. Acesso em: 08 nov. 2016.

VAN BOECKEL, T. P.; BROWER, C.; GILBERT, M.; GRENFELL, B. T.; LEVIN, S. A.; ROBINSON, T. P.; TEILLANT, A.; LAXMINARAYAN, R. Global trends in antimicrobial use in food animals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 18, p. 5649-5654, 2015.

<https://doi.org/10.1073/pnas.1503141112>

VAN DOORSLAER, X.; DEWULF, J.; DE MAERSCHALK, J.; VAN LANGENHOVE, H.; DEMEESTERE, K. Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in hospital effluent: Effect of selected matrix constituents. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 9-16, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.079>

XU, W.-H.; ZHANG, G.; ZOU, S.-C.; LI, X. D.; LIU, Y.-C. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography- electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 672-679, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.05.038>

WANG, X.-H.; LIN, A. Y.-C. Phototransformation of Cephalosporin antibiotics in an aqueous environment results in higher toxicity. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 12417-12426, 2012.

<https://doi.org/10.1021/es301929e>

WANG, X.; ZHAO, Y.; MØLHAVE, K.; SUN, H. Engineering the surface/ interface of structures of titanium dioxide micro and nano architectures towards environmental and electrochemical applications. **Nanomaterials**, v. 7, p. 382-412, 2017.

<https://doi.org/10.3390/nano7110382>

WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; KOLPIN, D. W.; COSTANZO, S. D. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 2711-2723, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.059>

WU, M.-H.; QUE, C.-J.; XU, G.; SUN, Y.-F.; MA, J.; XU, H.; SUN, R.; TANG, L. Occurrence, fate and interrelation of selected antibiotics in sewage treatment plants and their receiving surface water. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 132, p. 132-139, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.06.006>

YANG, Y.; OK, Y. S.; KIM, K.-H.; KWON, E. E.; TSANG, Y. F. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/ sewage treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 596-597, p. 303-320, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>

YANG, Y.; PIGNATELLO, J. J.; MA, J.; MITCH, W. A. Effect of matrix components on UV/ H₂O₂ and UV/ S₂O₈²⁻ advanced oxidation processes for trace organic degradation in reverse osmosis brines from municipal wastewater reuse facilities. **Water Research**, v. 89, p. 192-200, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.049>

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A.; PERALTA-ZAMORA, P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-Fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1039-1043, 2010.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000500006>

ZHANG, J.; FU, D.; XU, Y.; LIU, C. Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using TiO₂ as photocatalyst by response surface methodology. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 8, p. 1281-1289, 2010.

[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60251-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60251-5)

ZHANG, W.; LI, Y.; SU, Y.; MAO, K.; WANG, Q. Effect of water composition on TiO₂ photocatalytic removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) and estrogenic activity from secondary effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 215-216, p. 252-258, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.060>

ZHAO, M.; CHENG, M.; ZENG, G.; ZHANG, C. Degradation of di (2-ethylhexyl) phthalate in sediment by a surfactant-enhanced Fenton-like process. **Chemosphere**, v. 198, p. 327-333, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.168>

ZHOU, L.-J.; YING, G.-G.; LIU, S.; ZHAO, J.-L.; YANG, B.; CHEN, Z.-F.; LAI, H.-J. Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China. **Science of the Total Environment**, v. 452-453, p. 365-376, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.010>

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; MELIS, M.; FANELLI, R. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 1042-1048, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.110>

ZÚÑIGA-BENÍTEZ, H.; PEÑUELA, G. A. Methylparaben removal using heterogeneous photocatalysis: effect of operational parameters and mineralization/ biodegradability studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 6022-6030, 2017.
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6468-9>