

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

VINÍCIUS ALEXANDRE BORGES DE PAIVA

DEGRADAÇÃO DE UMA MISTURA DOS FÁRMACOS GENFIBROZILA,
HIDROCLOROTIAZIDA E NAPROXENO PELO PROCESSO FOTO-FENTON

UBERLÂNDIA

2018

VINÍCIUS ALEXANDRE BORGES DE PAIVA

DEGRADAÇÃO DE UMA MISTURA DOS FÁRMACOS GENFIBROZILA,
HIDROCLOROTIAZIDA E NAPROXENO PELO PROCESSO FOTO-FENTON

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Doutorado, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (MG), como requisito à obtenção do título de Doutor 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.

P149d Paiva, Vinícius Alexandre Borges de, 1988-
2018 Degradação de uma mistura dos fármacos genfibrozila,
hidroclorotiazida e naproxeno pelo processo foto-fenton [recurso
eletrônico] / Vinícius Alexandre Borges de Paiva. - 2018.

Orientador: Alam Gustavo Trovó.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.794>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. 2. Águas residuais - Purificação. 3. Oxidação. 4. . I.
Trovó, Alam Gustavo, (Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262

VINÍCIUS ALEXANDRE BORGES DE PAIVA

DEGRADAÇÃO DE UMA MISTURA DOS FÁRMACOS GENFIBROZILA,
HIDROCLOROTIAZIDA E NAPROXENO PELO PROCESSO FOTO-FENTON

Tese avaliada para a obtenção do título de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia (MG) pela banca examinadora formada por:

Uberlândia, 29 de Junho de 2018.

Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, UFU/MG

Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira, USP/SP

Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade, UFG/GO

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras, UFU/MG

Prof. Dr. Alex Domingues Batista, UFU/MG



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 82/PPQUI.**

DATA: 29/06/2018

DISCENTE: Vinícius Alexandre Borges de Paiva

MATRÍCULA: 11423QMI006

TÍTULO DO TRABALHO: Degradação de uma mistura dos fármacos genfibrozila, hidroclorotiazida e naproxeno pelo processo foto-Fenton.

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

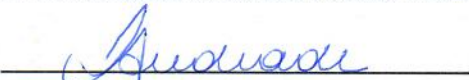
Às quatorze horas do dia vinte e nove de junho do ano dois mil e dezoito, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Sebastião de Paula Eiras, da(o) do Instituto de Química da UFU, Alex Domingues Batista, do Instituto de Química da UFU, Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, da Universidade de São Paulo, Leonardo Santos Andrade, da Universidade Federal de Goiás e 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 PPBIC. 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

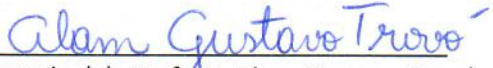
Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 18 horas e 40 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras


Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira


Prof. Dr. Alex Domingues Batista


Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade


Orientador(a): Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

Ao meu Pai, hoje ausente, não podendo
estar aqui para dividir minha conquista.
A minha Família que sempre me incentivou,
e em especial a minha mãe que com seu
exemplo de vida, me tornei a pessoa que sou.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, primeiramente, a DEUS pela dádiva da vida, pela composição da minha família e por seus ensinamentos necessários para o meu aprimoramento moral, logo devo toda minha gratidão!

Aos meus pais, Adail Borges da Silva e Sergio Pedrosa de Paiva, por acreditarem em mim a todo momento, pelo seu amor fraternal, pelo exemplo de vida demonstrado e pela educação ética-cristã, valores fundamentais para minha vida e profissão.

A minha família, representada pela minha esposa Emanuelle de Jesus Souza, minha filha Ayna Souza Borges de Paiva e meu enteado Luís Felipe de Jesus Soares, pelo apoio e força nos momentos mais difíceis da minha vida, pela alegria que passamos juntos e por me encorajar a seguir minha trajetória.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, por seus ensinamentos como pesquisador e educador, pela orientação na concretização desse trabalho, pela confiança e liberdade proporcionada e por sua amizade. Esses quatro anos de trabalho como doutorando, foi essencial para o meu amadurecimento pessoal e profissional, sou muito grato pela experiência proporcionado por você como orientador.

Aos meus amigos do Laboratório de Química Ambiental (LAQAmb): Ivo, Bárbara, Oswaldo, Valdislaine, Stefanie, Eduardo, Jader, Nayara, Maria Gabriela, Gizele, Arlene e Cleiseano pelos conselhos, ensinamentos, ajuda, atenção, amizade e convívio durante este período. Em especial, gostaria de agradecer ao amigo Ivo Amildon Ricardo pela cooperação durante os meus experimentos e pela experiência na co-orientação, essencial para a formação acadêmica como pesquisador, no seu projeto de mestrado.

A Prefeitura Municipal de Uberlândia, ao Departamento de Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia (DMAE) e a coordenadora da estação de tratamento de água Bom Jardim, Regilaine Duarte Garcia, pela colaboração e disponibilização das amostras de água superficial, para a realização dos experimentos de fotodegradação.

A Agilent Technologies, por disponibilizar o cromatógrafo líquido de ultra-eficiência acoplado ao espectrômetro de massas (CLUE-EM), e a Dra. Daniela Daniel pela execução das análises solicitadas.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira, Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade, Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras e Prof. Dr. Alex Domingues Batista, por terem aceitado o convite e pela dedicação do seu tempo na avaliação da minha Tese.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras, Prof. Dr. Alex Domingues Batista e Prof.^a Dra. Patrícia Angélica Vieira, pelas contribuições e sugestões durante o exame da qualificação.

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química (IQ) pela contribuição da minha formação acadêmica, pela disponibilidade dos equipamentos multiusuários, pela amizade e pela colaboração na realização desse projeto.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida e suporte financeiro para a execução desse projeto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), a Rede Mineira de Química (RQMG) e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia (PPQUI - UFU) pelo suporte financeiro para a realização e concretização desse trabalho e apoio na divulgação de trabalhos em congressos e encontros nacionais, regionais e específicos na área de Química.

Aprendemos a servir para merecer, e merecer para servir cada vez mais.

(Bezerra de Menezes)

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a degradação simultânea dos fármacos Genfibrozila - GEN (0,5 mg L⁻¹), Hidroclorotiazida - HCTZ (1,0 mg L⁻¹) e Naproxeno - NAP (0,9 mg L⁻¹) pelo processo foto-Fenton, utilizando a radiação artificial. Primeiramente, foi verificado o efeito das concentrações de Fe²⁺ (0,25; 0,5; 1,0 e 2,0 mg L⁻¹) na degradação desses fármacos pelo processo foto-Fenton clássico em água desionizada, com concentração inicial de 1,0 mg L⁻¹ de H₂O₂ e pH 2,7. Assim, a concentração do catalisador Fe²⁺ ideal para a degradação dos fármacos foi de 1,0 mg L⁻¹. A seguir, foi avaliada a influência das concentrações de H₂O₂ (1,0; 2,0 e 4,0 mg L⁻¹) na degradação dos fármacos em água desionizada, e melhores resultados foram obtidos na presença de 2,0 mg L⁻¹ do H₂O₂. Além disso, foi verificado a influência dos catalisadores (Fe²⁺; Fe³⁺; Ferrioxalato - FeOx e Citrato de Ferro (III) - FeCit) com concentração de 18 µmol L⁻¹, para a degradação simultânea dos fármacos pelo processo foto-Fenton em água desionizada, utilizando 2,0 mg L⁻¹ de H₂O₂ em pH 2,7. O catalisador FeOx possibilitou completa degradação dos fármacos NAP, GEN e HCTZ, em 6, 10 e 25 min, respectivamente. Posteriormente, foram realizados novos experimentos do processo foto-Fenton, com FeOx e FeCit, em pH próximo das condições ambientais (5,0 e 7,0) em água desionizada. A completa degradação dos fármacos só foi alcançada com a utilização do FeOx em pH 5,0, após 60 min de tratamento. Após esse mesmo tempo de tratamento, foi observada a geração de produtos com baixa toxicidade, não ultrapassando a 25% de inibição para *Vibrio fischeri*. Para os experimentos em água superficial, foi avaliado o efeito da concentração de Fe³⁺ (1,0; 3,0 e 5,0 mg L⁻¹) na degradação da mistura dos fármacos pelo processo foto-Fenton modificado com FeOx, com concentração inicial de 4,0 mg L⁻¹ de H₂O₂ e pH natural de 6,7. A concentração ideal do Fe³⁺ para a degradação dos fármacos foi de 3,0 mg L⁻¹. Posteriormente, foi verificado o efeito da adição do ligante C₂O₄²⁻ (na proporção de 1:3, 1:6, 1:9 e 1:12 em relação ao Fe³⁺/C₂O₄²⁻) para processo foto-Fenton modificado com FeOx em água superficial (rio), com concentração inicial de 4,0 mg L⁻¹ de H₂O₂, 3,0 mg L⁻¹ de Fe³⁺ e pH 6,7. A completa degradação dos fármacos foi obtida na proporção de 1:9 de Fe³⁺/C₂O₄²⁻, após 15 min de tratamento. Portanto, o processo foto-Fenton modificado com FeOx apresentou bom desempenho na degradação dos fármacos avaliados em águas superficiais.

Palavras-chaves: processos de oxidação avançada, foto-Fenton modificado, água superficial e descontaminação.

ABSTRACT

In this work, the simultaneous degradation of the pharmaceuticals Gemfibrozil - GEM (0,5 mg L⁻¹), Hydrochlorothiazide - HCTZ (1,0 mg L⁻¹) and Naproxen - NAP (0,9 mg L⁻¹) by the photo-Fenton process with artificial radiation was evaluated. Firstly, the effect of Fe²⁺ concentration (0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 mg L⁻¹) on degradation of pharmaceuticals by classic photo-Fenton process in deionized water using 1.0 mg L⁻¹ H₂O₂ at initial pH 2.7 was studied. Then, 1.0 mg L⁻¹ Fe²⁺ was the best concentration of the catalyst. After, the influence of H₂O₂ concentration (1.0, 2.0 e 4.0 mg L⁻¹) on degradation of pharmaceuticals in deionized water was evaluated, being obtained best results in the presence of 2.0 mg L⁻¹ H₂O₂. In addition, the influence of the catalyst (Fe²⁺; Fe³⁺; Ferrioxalate - FeOx and Iron (III) Citrate - FeCit) at initial concentration of 18 μmol L⁻¹ for simultaneous degradation of pharmaceuticals in deionized water, by photo-Fenton process using 2.0 mg L⁻¹ H₂O₂ at pH 2.7 was verified. The FeOx catalyst allowed complete degradation of NAP, GEM and HCTZ after 6, 10 and 25 min, respectively. Moreover, new experiments of photo-Fenton process (using FeOx and FeCit) at near neutral pH (5.0 and 7.0) in deionized water were performed. The complete degradation of the pharmaceuticals was only achieved using FeOx at pH 5.0 and after 60 min of treatment. After this same treatment time, by-products with low toxicity, not exceeding 25% inhibition for *Vibrio fischeri* were obtained. For surface water experiments, the effect of Fe³⁺ concentration (1.0, 3.0 and 5.0 mg L⁻¹) on degradation of the pharmaceuticals by modified photo-Fenton process with FeOx, using 4.0 mg L⁻¹ H₂O₂ and pH 6.7 (natural of this matrix) was evaluated. The ideal concentration of Fe³⁺ for pharmaceuticals degradation was 3.0 mg L⁻¹. Subsequently, the effect of C₂O₄²⁻ binder addition (in proportion of 1:3, 1:6, 1:9 and 1:12 relative to Fe³⁺/C₂O₄²⁻) by modified photo-Fenton process with FeOx in surface water (stream), with 4.0 mg L⁻¹ H₂O₂ concentration, 3.0 mg L⁻¹ Fe³⁺ and pH 6.7 was verified. The complete degradation of the pharmaceuticals was achieved using a molar iron/organic ligand ratio of 1:9 Fe³⁺/ C₂O₄²⁻, after 15 min of treatment. Therefore, the modified photo-Fenton process with FeOx showed good performance in degradation of the pharmaceuticals evaluated in surface waters.

Keywords: advanced oxidation processes, modified photo-Fenton, surface water and decontamination.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Os 61 medicamentos mais vendidos nos 30 países que mais consomem remédio.	23
Figura 2 - Ocorrência ambiental dos fármacos (1- exposição, 2 - destino e 3 - efeito)	24
Figura 3 - Rota de transformação dos fármacos	26
Figura 4 - Carga média total (ng L^{-1}) dos contaminantes nos efluentes de cinco ETE da Espanha.....	28
Figura 5 - Eficiência de remoção média para os compostos mais representativos em todo o conjunto das ETE investigadas, calculado a partir das amostras coletadas ao longo de um período de 2 anos do programa de monitoramento	30
Figura 6 - Diagrama de especiação das espécies de ferro hidroxiladas em função do pH em uma solução contendo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} a 25°C , obtido pelo MINEQL ⁺ software...38	
Figura 7 - Esquema dos possíveis mecanismos reacionais envolvendo a degradação do micropoluente (P), pelo processo foto-Fenton na presença da matéria orgânica dissolvida (MOD).	47
Figura 8 - Diagrama de especiação dos complexos férricos em função do pH da solução a $T = 25^\circ\text{C}$ na presença de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} , (A) $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de oxalato e (B) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de citrato. O diagrama de especiação foi obtido pelo software MINEQL ⁺	49
Figura 9 - Coeficiente de absorção molar das espécies quelantes (○) $\text{FeOx}_2^-/\text{FeOx}_3^{3-}$ para $\text{Fe(III):Oxalato} = 1:12$ em $\text{pH} = 4$ (ZUO, 1992), (●) FeOx_2^- para $\text{Fe(III):Oxalato} = 1:3$ em $\text{pH} = 4$ (ZUO, 1992), (Δ) FeOH^{2+} em $\text{pH} = 4$ (FAUST; HOIGNE, 1990) e (+) Fe(III)-Citrato para $\text{Fe(III):Citrato} = 1:1$ em $\text{pH} = 6,1$ (SERAGHNI et al., 2012)	52
Figura 10 - A fração das espécies de Fe^{3+} baseados nas constantes de estabilidade de Fe(III)-citrato e Fe(III)-hidroxo em função de pH ($[\text{Fe}^{3+}]_0/[\text{Cit}]_0 = 10/150$, dados de constantes de estabilidades do programa Medusa Soft, formação do precipitado foi omitido).....	55
Figura 11 - Fórmula estrutural do NAP ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3 = 230 \text{ g mol}^{-1}$)	57
Figura 12 - Fórmula estrutural do GEN ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3 = 250 \text{ g mol}^{-1}$).....	58
Figura 13 - Fórmula estrutural do HCTZ ($\text{C}_7\text{H}_8\text{ClN}_3\text{O}_4\text{S}_2 = 297 \text{ g mol}^{-1}$).....	58
Figura 14 - Ponto de amostragem da água bruta da ETA Bom Jardim.....	69
Figura 15 - Fotos do (A) reator âmbar e (B) sistema contendo o reator e as duas lâmpadas de luz negra (8W) utilizadas durante os experimentos de fotodegradação com radiação artificial.	70
Figura 16 - Programação de eluição da fase móvel pelo canal B para CLAE	73
Figura 17 - Programação de eluição da fase móvel pelo canal B para CLUE-EM.....	74

Figura 18 - Colônias de <i>Vibrio fischeri</i> em uma placa de ágar sob luz normal (esquerda) e no escuro (direita), demonstrando a bioluminescência	76
Figura 19 - Estação de trabalho EasyTox® ET-400 composta por um módulo de incubação térmica (à esquerda) e um luminômetro (à direita)	77
Figura 20 - Espectros de absorção das soluções de 2 mg L ⁻¹ do HCTZ, NAP e GEN preparados em solvente metanol.....	78
Figura 21 - Cromatogramas do CLAE referente a mistura dos fármacos (a) HCTZ em 271nm, (b) NAP em 231 nm e (c) GEN em 227 nm, presentes em água desionizada. Condição iniciais: [HCTZ] = 4,0 μmol L ⁻¹ , [NAP] = 3,9 μmol L ⁻¹ , [GEN] = 2,0 μmol L ⁻¹ e pH = 5,0 .	79
Figura 22 - Curva analítica de calibração (área X concentração de HCTZ)	80
Figura 23 - Curva analítica de calibração (área X concentração de NAP).....	80
Figura 24 - Curva analítica de calibração (área X concentração de GEN)	81
Figura 25 - Influência da concentração do Fe ²⁺ (a, b e c) na degradação simultânea dos fármacos e (d) consumo de H ₂ O ₂ mediado pelo processo foto-Fenton. Condição inicial: [GEN] = 2,0 ± 3,1 x 10 ⁻² μmol L ⁻¹ ; [HCTZ] = 3,4 ± 6,7 x 10 ⁻³ μmol L ⁻¹ ; [NAP] = 3,5 ± 1,2 x 10 ⁻² μmol L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 1,0 mg L ⁻¹ e pH = 2,7	84
Figura 26 - Influência da concentração do H ₂ O ₂ (a, b e c) na degradação simultânea dos fármacos e (d) consumo de H ₂ O ₂ mediado pelo processo foto-Fenton. Condição inicial: [GEN] = 2,0 ± 1,3 x 10 ⁻² μmol L ⁻¹ ; [HCTZ] = 3,4 ± 9,6 x 10 ⁻³ μmol L ⁻¹ [NAP] = 3,9 ± 3,3 x 10 ⁻³ μmol L ⁻¹ ; [Fe ²⁺] = 1,0 mg L ⁻¹ e pH = 2,7.....	85
Figura 27 - Experimentos controle (hidrólise, fotólise, Fe ²⁺ /UV e Fenton) na degradação simultânea dos fármacos (a) GEN, (b) HCTZ e (c) NAP. Condição inicial: [GEN] = 2,0 ± 4,0 x 10 ⁻³ μmol L ⁻¹ ; [HCTZ] = 3,4 ± 1,9 x 10 ⁻² μmol L ⁻¹ ; [NAP] = 4,4 ± 3,4 x 10 ⁻² μmol L ⁻¹ ; [Fe ²⁺] = 18 μmol L ⁻¹ (equivalente a 1,0 mg L ⁻¹ de ferro); [H ₂ O ₂] = 2,0 mg L ⁻¹ e pH = 2,7 ...	87
Figura 28 - Comparação entre a degradação simultânea (símbolos sólidos) e isolada (símbolos abertos) dos fármacos, utilizando o processo foto-Fenton clássico. Condição inicial: [GEN] = 1,8 ± 0,2 μmol L ⁻¹ ; [HCTZ] = 3,4 ± 0,7 μmol L ⁻¹ ; [NAP] = 3,7 ± 0,2 μmol L ⁻¹ ; [Fe ²⁺] = 1,0 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 2,0 mg L ⁻¹ e pH = 2,7.....	88
Figura 29 - Degradação simultânea com concentração equimolar dos fármacos, utilizando o processo foto-Fenton clássico. Condição inicial: [GEN] = [HCTZ]= [NAP] = 2,0 ± 1,9 x 10 ⁻² μmol L ⁻¹ ; [Fe ²⁺] = 1,0 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 2,0 mg L ⁻¹ e pH = 2,7	89
Figura 30 - Influência da fonte de ferro (a, b e c) na degradação simultânea dos fármacos sob estudo, (d) consumo de H ₂ O ₂ , (e) ferro total e (f) Fe ²⁺ dissolvido pelo processo foto-Fenton.	

Condição inicial: [GEN] = $2,0 \pm 1,5 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [HCTZ] = $4,0 \pm 1,4 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [NAP] = $3,9 \pm 8,8 \times 10^{-3}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [Fe²⁺] ou [Fe³⁺] ou [FeCit] ou [FeOx] = 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (equivalente a 1,0 mg L⁻¹ de ferro); [H₂O₂] = 2,0 mg L⁻¹ e pH = 2,7 91

Figura 31 - Experimentos controle (Fe³⁺/UV, FeOx/UV, FeCit/UV, FeOx/H₂O₂, FeCit/ H₂O₂ e Fenton-like) na degradação simultânea dos fármacos (a) GEN, (b) HCTZ e (c) NAP.

Condição inicial: [GEN] = $2,0 \pm 2,2 \times 10^{-3}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [HCTZ] = $3,4 \pm 1,5 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [NAP] = $4,4 \pm 3,1 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [Fe²⁺] = 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (equivalente a 1,0 mg L⁻¹ de ferro); [H₂O₂] = 2,0 mg L⁻¹ e pH = 2,7 93

Figura 32 - Espectros do CLUE-EM do GEN: na presença de (a) Fe²⁺ e (b) Fe³⁺ no modo positivo, e (c) na ausência de ferro, no modo negativo. Condição iniciais: [GEN] = $2,0 \pm 4,2 \times 10^{-3}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [HCTZ] = $4,0 \pm 3,2 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [NAP] = $3,9 \pm 1,6 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [Fe²⁺ e Fe³⁺] = 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (equivalente a 1,0 mg L⁻¹ de ferro) e pH = 2,7 95

Figura 33 - Influência do pH (a, b e c) na degradação simultânea dos fármacos sob estudo, (d) monitoramento do pH, (e) ferro total, (f) Fe²⁺ dissolvido e (g) consumo de H₂O₂ pelo processo foto-Fenton modificado, utilizando FeCit (símbolos sólidos) e FeOx (símbolos abertos). Condição inicial: [GEN] = $2,0 \pm 3,2 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [HCTZ] = $4,0 \pm 9,7 \times 10^{-3}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [NAP] = $3,9 \pm 8,7 \times 10^{-3}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [FeCit] ou [FeOx] = 21 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (equivalente a 1,2 mg L⁻¹) e [H₂O₂] = 2,2 mg L⁻¹ 97

Figura 34 - Avaliação da (a) toxicidade aguda para *V. fischeri* durante a degradação simultânea dos fármacos, utilizando o tratamento foto-Fenton modificado com FeOx, e experimentos controle; (b) degradação simultânea dos fármacos através do tratamento foto-Fenton modificado com FeOx, avaliando o (c) consumo de H₂O₂. Condição inicial: [GEN] = $2,0 \pm 6,3 \times 10^{-3}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [HCTZ] = $4,0 \pm 1,3 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [NAP] = $3,9 \pm 1,6 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$; [FeOx] = 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (equivalente a 1,0 mg L⁻¹), [H₂O₂] = 2,1 mg L⁻¹ e pH = 5,0 100

Figura 35 - Espectros de absorção da água superficial e das soluções de 1 mg L⁻¹ do HCTZ, NAP e GEN preparados em solvente metanol (isoladamente) e na mistura dos fármacos em água superficial com concentração de 1 mg L⁻¹. 103

Figura 36 - Cromatogramas do CLAE referente a mistura dos fármacos (a) HCTZ em 271nm, (b) NAP em 231 nm e (c) GEN em 227 nm, presentes em água superficial. Condição iniciais: [HCTZ] = 3,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$, [NAP] = 3,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, [GEN] = 2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e pH = 6,7 104

Figura 37 - Curva analítica de calibração (área X concentração de HCTZ) em água do rio. 106

Figura 38 - Curva analítica de calibração (área X concentração de NAP) na água de rio. ... 106

Figura 39 - Curva analítica de calibração (área X concentração de GEN) na água de rio 107

Figura 40 – Efeito da concentração de Fe^{3+} referente ao FeOx (a, b e c) na degradação simultânea dos fármacos sob estudo, (d) ferro total, (e) Fe^{2+} dissolvido, (f) consumo de H_2O_2 e (g) monitoramento do pH pelo processo foto-Fenton. Condição inicial: $[\text{GEN}] = 2,0 \pm 6,3 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{HCTZ}] = 3,4 \pm 6,3 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{NAP}] = 3,5 \pm 6,3 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,7$ (natural dessa matriz). 109

Figura 41 - Efeito da adição do ligante $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (a, b e c) na degradação simultânea dos fármacos sob estudo, (d) ferro total, (e) Fe^{2+} dissolvido, (f) consumo de H_2O_2 e (g) monitoramento do pH pelo processo foto-Fenton. Condição inicial: $[\text{GEN}] = 2,0 \pm 1,4 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{HCTZ}] = 3,4 \pm 5,1 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{NAP}] = 3,5 \pm 8,3 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 3,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,7$ 111

Figura 42 - Experimentos controle (fotólise, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, FeOx/UV e $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$) na degradação simultânea dos fármacos (a, b e c) em água superficial sob estudo, (d) ferro total, (e) Fe^{2+} dissolvido, (f) consumo de H_2O_2 e (g) monitoramento do pH. Condições iniciais: $[\text{GEM}] = 2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{HCTZ}] = 3,1 \pm 2,8 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{NAP}] = 3,6 \pm 2,8 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,0 \pm 2,8 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 3,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,7$ 114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potencial padrão de redução de diversos oxidantes	32
Tabela 2 - Classificação dos POA convencionais	34
Tabela 3 - Rendimento quântico do bis- e tris-(oxalato)ferrato (III) em diferentes comprimentos de onda.....	54
Tabela 4 - Rendimento quântico da formação de Fe^{2+} dos complexos do Fe(III)-Citrato em diferentes pHs e comprimentos de onda.....	56
Tabela 5 - Ocorrência do GEN, HCTZ e NAP em matrizes ambientais.	60
Tabela 6 - Valores da concentração referente à menor concentração de HCTZ, NAP e GEN detectado pelo CLAE, estimativa da concentração (\bar{X}) e do desvio-padrão (s) e valor tabelado de t de student unilateral (t) com 6 graus de liberdade e 99% de confiança	82
Tabela 7 - Equações das curvas analíticas de calibração, faixas lineares de trabalho, coeficientes de determinação correlação (r^2), LD e LQ obtidos para o HCTZ, NAP e GEN ..	82
Tabela 8 - Resultados dos parâmetros físico-químico, analítico e microbiológico referente à água superficial, no mês de agosto, coletado na ETA Bom Jardim.	101
Tabela 9 - Valores da concentração referente à menor concentração de HCTZ, NAP e GEN em água superficial detectado pelo CLAE, estimativa da concentração (\bar{X}) e do desvio-padrão (s) e valor tabelado de t de student unilateral (t) com 6 graus de liberdade e 99% de confiança	107
Tabela 10 - Equações das curvas analíticas de calibração, faixas lineares de trabalho, coeficientes de correlação (r^2), LD e LQ obtidos para o HCTZ, NAP e GEN.....	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Ácido Acetilsalicílico
AC	Ácido Cítrico
AINE	Anti-Inflamatório Não-Esteroide
BHT	Butylated Hydroxytoluene (Hidroxitolueno Butilado)
CBEO	Concentração com Baixo Efeito Observado
CI	Composto Inicial
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLUE	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DMAE	Departamento Municipal de Água e Esgoto
DMPO	5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-N-Oxide (5,5-Dimetil-1-Pirrolina-N-Óxido)
EDDS	Ethylenediamine-N,N'-Disuccinic Acid (Ácido Etilenodiamina-N,N'-Disuccínico)
EDTA	Ethylenediamine Tetraacetic Acid (Ácido Etilenodiaminotetracético)
EM	Espectrometria de Massa
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
ETA	Estação de Tratamento de Água
EUA	Estados Unidos da América
GEN	Genfibrozila
HCTZ	Hidroclorotiazida
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
M	Metabólitos
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
NAP	Naproxeno
NTA	Ácido Nitrilotriacético
PCPF	Produtos de Cuidado Pessoal e Farmacêuticos
POA	Processo de Oxidação Avançada
P	Micropoluentes
Pmod	Subproduto Modificado
PT	Produtos de Transformação

RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
SDZ	Sulfadiazina
STZ	Sulfatiazol
TCLM	Transferência de Carga do Ligante para o Metal
US	Ultrassom
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta A
UVB	Ultravioleta B
UVC	Ultravioleta C
<i>V. fischeri</i>	Vibrio Fischeri
Vis	Visível
VLDL	Very Low Density Lipoprotein (Lipoproteínas de Muito Baixa Densidade)
2-EHMC	2-Ethylhexyl Methoxycinnamate (2-Etilhexil Metoxicinamato)
4-AA	4-Aminoantipyrine (4-Acetilaminoantipirina)
4-AAA	4-Acethylaminoantipyrine (4-Acetilaminoantipirina)
4-FAA	4-Formylaminoantipyrine (4-Formilaminoantipirina)
4-MAA	4-Methylaminoantipyrine (4-Metilaminoantipirina)

LISTA DE SÍMBOLOS

E°	Potencial Padrão de Redução
FeCit	Citrato de Ferro (III) Amoniacal
FeOx	Ferrioxalato de Potássio
HGA^{•2-}	Radical 3-Hidroxi-Glutarato
k	Constante de Cinética
L	Ligante
m/v	Razão Massa/Carga
MeOH	Metanol
OGA²⁻	Ânion 3-Oxo-Glutarato
pH	Potencial Hidrogeniônico
pKa	Potencial da Constante de Acidez
R	Radical Orgânico
X	Halogênios (F, Cl, Br e I)
ε	Coefficiente de Absorção Molar
λ	Comprimento de Onda
hν	Energia do Fóton

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Métodos convencionais de tratamento de água e suas restrições	26
2.2 Processos de Oxidação Avançada (POA)	31
2.2.1 Classificação dos POA	33
2.3 Processos Fenton e foto-Fenton	34
2.4 Efeitos dos parâmetros operacionais do processo Fenton e foto-Fenton.....	39
2.4.1 Concentração de ferro.....	40
2.4.2 Concentração do peróxido de hidrogênio	41
2.4.3 pH	41
2.4.4 Outros fatores relevantes	42
2.5 Complexos de ferro em reações Fenton e foto-Fenton modificado	48
2.5.1 Oxalato	51
2.5.2 Citrato	54
2.6 Genfibrozila, Hidroclorotiazida e Naproxeno.....	57
3 OBJETIVOS.....	64
3.1 Geral.....	64
3.2 Específicos	64
4 MATERIAIS E MÉTODOS	65
4.1 Reagentes	65

4.2 Equipamentos.....	67
4.3 Experimentos de fotodegradação	68
4.3.1 Preparo dos fármacos para a fotodegradação	68
4.3.2 Coleta da água superficial para simulação da contaminação ambiental.....	68
4.3.3 Experimentos com radiação artificial	69
4.3.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	72
4.3.5 Espectrometria de massa (EM).....	73
4.3.6 Peróxido de hidrogênio.....	74
4.3.7 Ferro.....	74
4.3.8 Vibrio fischeri.....	75
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
5.1 Experimentos foto-Fenton em água desionizada	77
5.1.1 Avaliação preliminar das características espectrofotométricas e do método analítico de determinação dos fármacos em água desionizada	77
5.1.2 Efeito da concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 na degradação simultânea dos fármacos pelo processo foto-Fenton clássico.....	83
5.1.3 Comparação entre a degradação simultânea e isolada dos fármacos pelo processo foto-Fenton clássico.....	88
5.1.4 Influência das espécies de ferro na degradação simultânea dos fármacos pelo processo foto-Fenton	90
5.1.5 Degradação simultânea dos fármacos pelo processo foto-Fenton modificado em pH próximo à neutralidade	96
5.2 Experimentos foto-Fenton em água superficial - rio	100

5.2.1 Caracterização da água superficial - rio.....	100
5.2.2 Avaliação preliminar das características espectrofotométricas e do método analítico de determinação dos fármacos em água superficial	102
5.2.3 Efeito da concentração de Fe^{3+} na degradação simultânea dos fármacos em água superficial pelo processo foto-Fenton modificado	108
5.2.4 Efeito da concentração do ligante $C_2O_4^{2-}$ na degradação simultânea dos fármacos pelo processo foto-Fenton modificado	111
6 CONCLUSÕES.....	116
7 ETAPAS FUTURAS POSSÍVEIS.....	118
REFERÊNCIAS.....	119
APÊNDICE A – Síntese e purificação do ferrioxalato de potássio	140
APÊNDICE B – Determinação de H_2O_2 empregando oxalato de titânio – metodologia espectrofotométrica.	141
APÊNDICE C – Determinação de ferro empregando 1,10-fenantrolina como agente cromogênico.....	145
APÊNDICE D – Procedimento de ensaio para toxicidade com <i>Vibrio Fischeri</i>, conforme a ABNT NBR 15411-3.	147

1 INTRODUÇÃO

Os produtos farmacêuticos são utilizados amplamente pela medicina humana e veterinária, sendo muito desses compostos não removidos adequadamente pelo tratamento convencional aplicado nas estações de tratamento de esgoto - ETE (BUENO et al., 2012, PEREIRA et al., 2015). Como consequência, esses compostos e seus resíduos são liberados para o meio ambiente, nos quais são encontrados com concentrações na ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais e potáveis (CARMONA; ANDREU; PICO, 2014, FERRER-AGUIRRE et al., 2016).

Os fármacos¹ genfibrozila - GEN (regulador lipídico), hidroclorotiazida – HCTZ (diurético) e naproxeno – NAP (anti-inflamatório) foram selecionados devido à alta detecção para contaminantes de interesse emergente (acima de $1 \mu\text{g L}^{-1}$), encontrados na maioria dos efluentes de ETE da Espanha durante o período de 2 anos (BUENO et al., 2012), e em outras matrizes aquosas. Durante este período nas ETE com tratamento convencional, a eficiência na remoção média verificada foi somente de 52% para GEN, 48% para HCTZ e 70% para NAP (BUENO et al., 2012). Esses resultados indicam a necessidade de desenvolver técnicas acopladas ao tratamento convencional das ETE (GHEORGHE et al., 2016, HENRIQUES et al., 2016), visando a completa degradação dos fármacos com a finalidade de minimizar efeitos indesejáveis ao meio ambiente, tais como bioacumulação, pseudo-resistência², alteração do sistema endócrino dos organismos expostos, resistência bacteriana, efeitos prejudiciais as comunidades microbianas naturais, risco ao ecossistema e à saúde humana (CARACCILO; TOPP; GRENNI, 2015).

Os processos de oxidação avançada (POA) são opções atrativas para a degradação de fármacos (SANTOS; MEIRELES; LANGE, 2015, TOBAJAS; BELVER; RODRIGUEZ, 2017). Nestes processos, a geração dos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) ocorre pela combinação de oxidantes e catalisadores na presença ou ausência de irradiação. Para o processo Fenton, o $\cdot\text{OH}$ é produzido via decomposição catalítica do H_2O_2 por íons ferrosos (Eq. 1). Esse processo acoplado com a radiação ultravioleta e visível (UV-Vis) é denominado como foto-Fenton, sendo que melhora a eficiência de degradação, acelera a foto-redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} (Eq. 2) e estabelece um ciclo favorável na reação Fenton. Além disso, a luz solar pode ser utilizada

¹ Para mais detalhes sobre esses medicamentos ver no capítulo Genfibrozila, Hidroclorotiazida e Naproxeno na pág. 57.

² Compostos que podem ser degradados por via biótica ou abiótica, mas considerados pseudo-persistentes devido sua constante introdução no ambiente.

como fonte de radiação, contribuindo para redução de custos (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).



No entanto, a principal desvantagem do processo Fenton clássico é a sua eficiência numa estreita faixa de pH, entre 2,5 a 3,5, devido principalmente a precipitação do ferro acima dessa faixa (PIGNATELLO, 1992, LAL; GARG, 2017). Por outro lado, o uso de ligantes orgânicos soluciona esta desvantagem e permite uma ampliação dessa faixa de pH a valores próximos à neutralidade, devido à geração de complexos orgânicos de Fe(III) solúveis e fotossensíveis (CLARIZIA et al., 2017), resultando em melhores resultados de degradação quando comparado com os sais de ferro (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006, SILVA et al., 2010, SOUZA et al., 2013). O uso de oxalato tem sido recomendando para aplicações ambientais, quando comparado com outros agentes quelantes (por exemplo, ácido etilenodiaminotetracético – EDTA e ácido nitrilotriacético – NTA) que apresentam efeitos nocivos ao meio ambiente (CLARIZIA et al., 2017).

É importante enfatizar que o uso de ligantes orgânicos possibilita trabalhar em pH próximo à neutralidade, podendo eliminar as etapas de acidificação e neutralização, com redução nos custos operacionais e oferecendo a oportunidade de empregar esse processo em larga escala (PAPOUTSAKIS et al., 2015, SOUZA et al., 2014). Uma das desvantagens do uso dos ligantes orgânicos é o aumento da carga orgânica no sistema, o qual promove aumento na contaminação por carbono no meio, pela introdução de um novo material orgânico (ligante). Entretanto, como há completa conversão do ligante orgânico a CO₂, não se espera aumento substancial de carbono no meio.

Os processos Fenton e foto-Fenton já foram utilizados para a degradação de diversos compostos-alvo em diferentes matrizes aquosas, mas em pH por volta de 2,5 a 3,0 (DIAS et al., 2014, LI et al., 2012). No entanto, existem alguns trabalhos publicados relacionados com a degradação desses compostos em pH próximo à neutralidade (RICARDO et al., 2018; MIRALLES-CUEVAS et al., 2017, GRAÇA; VELOSA; TEIXEIRA, 2017; MOREIRA et al., 2016), sendo essa condição mais próxima das matrizes aquosas presentes no meio ambiente.

Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar a degradação simultânea dos fármacos GEN, HCTZ e NAP, em água desionizada, pelos processos foto-Fenton clássico e modificado, utilizando diferentes espécies de ferro, como catalisadores. Posteriormente,

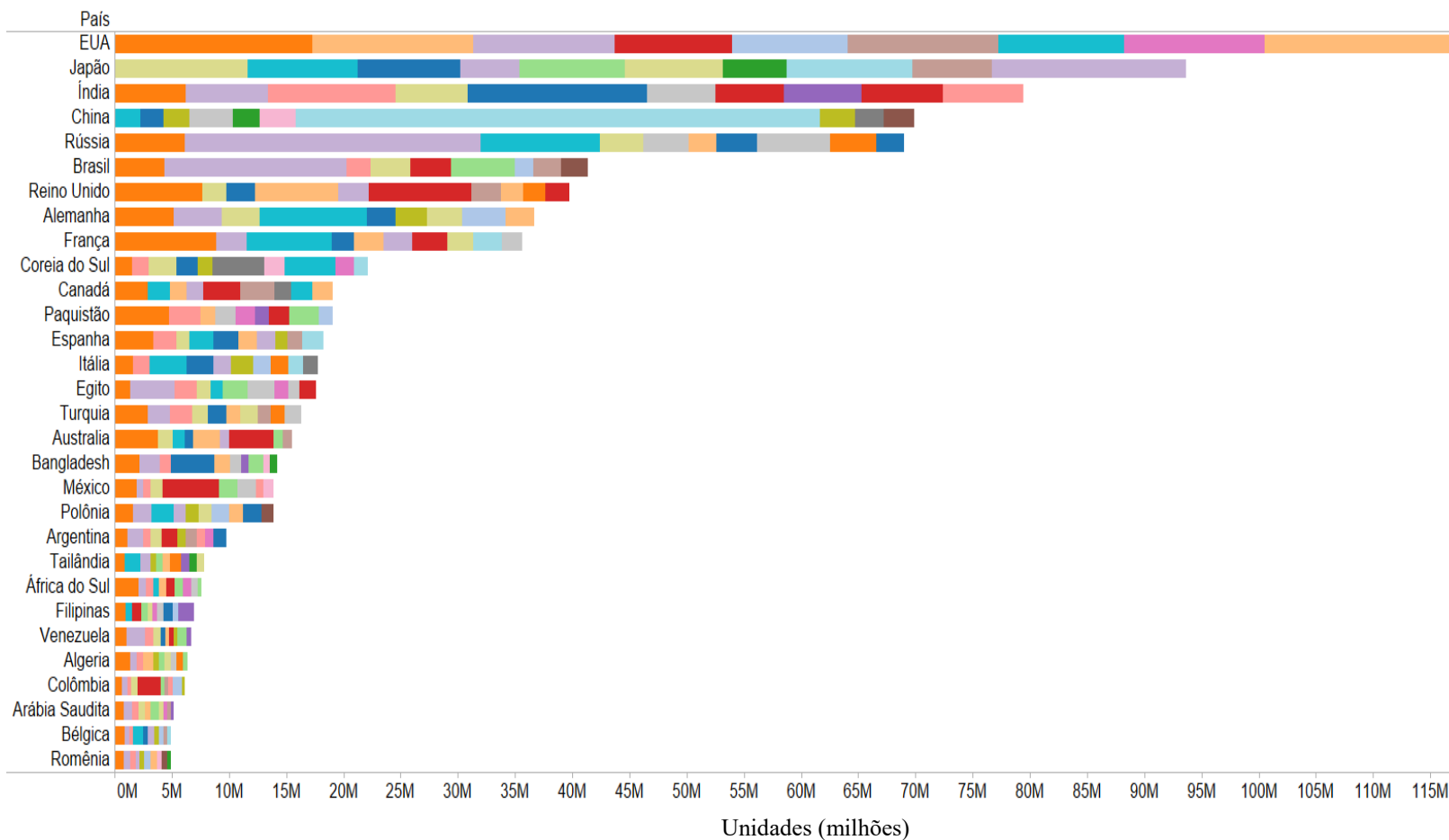
utilizando a melhor fonte de ferro, o processo foto-Fenton foi aplicado em pH próximo à neutralidade, levando em consideração a evolução da ecotoxicidade aguda para *Vibrio fischeri*, visando: (i) prevenir a necessidade da correção do pH, assim possibilitando que o processo seja mais atraente para aplicações práticas e (ii) verificar o potencial e a eficácia do processo foto-Fenton modificado, como alternativa de tratamento para esses contaminantes. Finalmente, o processo foto-Fenton modificado foi aplicado em água superficial – rio, em pH natural da matriz utilizada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os produtos de cuidado pessoal e farmacêuticos (PCPF), tais como: fármacos, fragrâncias, conservantes, desinfetantes, loções, hidratantes, batons, sprays e tinturas para cabelo, produtos de limpeza corporal e protetores solares, têm sido amplamente utilizados em muitos campos como a: medicina, indústria, pecuária, aquicultura e na vida diária das pessoas (PARK; LEE, 2018; WANG; WANG, 2016). A produção anual de PCPF pode ser maior do que 2×10^7 toneladas no mundo todo (WANG; WANG, 2016). A Figura 1 mostra os 40 medicamentos mais consumidos por 30 países. O Brasil é o 5º colocado no ranking com mais de 40 milhões de unidades de medicamentos consumidos, perdendo somente para os EUA, Japão, Índia, China e Rússia (MALI, 2013). Além disso, mostra a relação de consumo em função da classe dos medicamentos, sendo os anti-inflamatórios não esteroidais, a quinta classe de medicamento mais consumida no mundo, seguido dos reguladores de colesterol e triglicerídeos na décima posição e os diuréticos na 36ª posição – Figura 1 (MALI, 2013). Conseqüentemente, a poluição ambiental causada pela extensa aplicação do PCPF tem se tornado cada vez mais intensa (WANG; WANG, 2016).

Nos últimos anos, muitos contaminantes novos, principalmente fármacos, foram encontrados em efluentes municipais, águas superficiais e subterrâneas (KOLPIN et al., 2002; PHILLIPS et al., 2010). A maioria deles estão presentes em baixas concentrações, $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , sendo considerados como contaminantes de interesse emergentes. Contudo, existe a preocupação da possibilidade da bioacumulação e persistência no meio ambiente (RICHARDSON, 2010; YUAN et al., 2013; MIRZAEI et al., 2016). Existem vários indícios sobre a dificuldade na remoção desses contaminantes pelos tratamentos convencionais em águas residuais. Assim, esses contaminantes orgânicos podem atingir solo, águas superficiais ou até mesmo água potável (SCHULTZ et al., 2010; MATAMOROS et al., 2012; VELOUTSOU; BIZANI; FYTIANOS, 2014).

Figura 1 - Os 61 medicamentos mais vendidos nos 30 países que mais consomem remédio



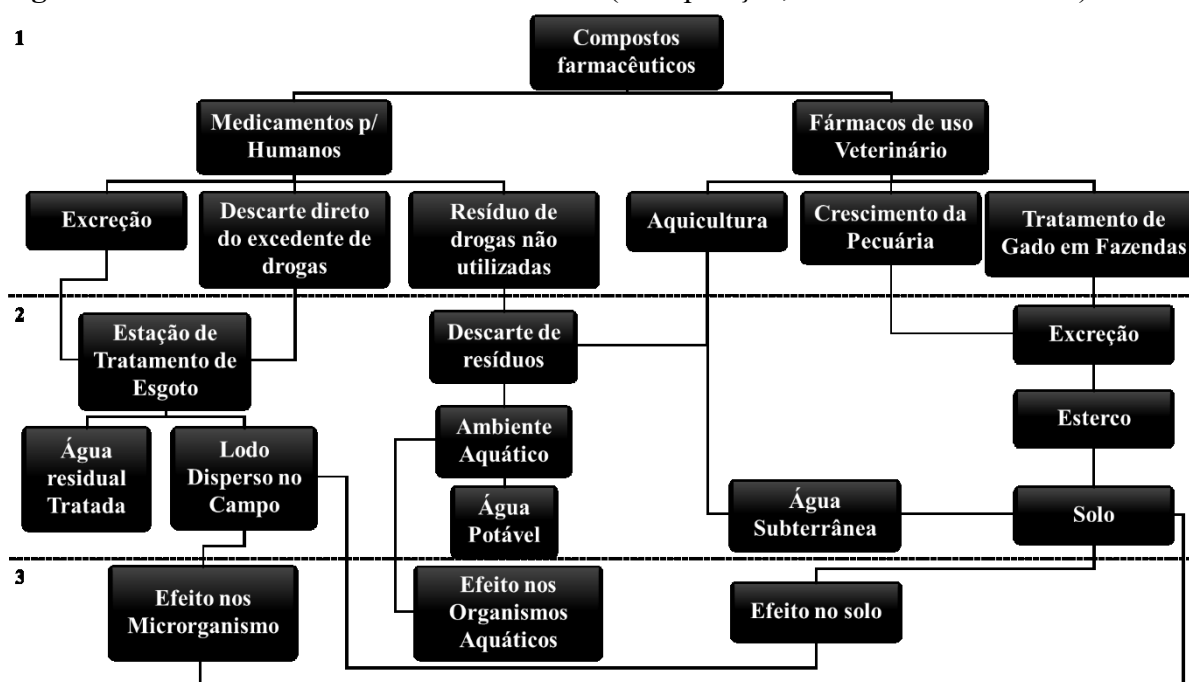
- Analgésicos não narcóticos (paracetamol e dipirona)
- Descong. Nasais
- Pomadas e cremes (ex: proteção solar, hipoglós, etc)
- Antissépticos e desinfetantes
- Anti-inflamatório/antireumático não esteroidal (Aas ou ibuprofeno)
- Antiulcerosos (para o estômago)
- Lágrimas Artificiais
- Broncodilatadores
- Colírios para alergias, irritações e infecções
- Reguladores de Colesterol e triglicérides
- Inib. de agregação plaquetária (evita coágulos no sangue)
- Medicina chinesa
- Antirreumático tópico
- Soluções / pomadas oftamológicas
- Betabloqueadores (problemas cardíacos)
- Antidepressivos e estabilizadores de humor
- Para insuficiência cardíaca
- Biguanidas (para diabetes)
- Expectorantes
- Antigripais
- Estomatológicos (ex. Listerine)
- Tranquilizantes
- Solução para lente de contato
- Vitamina C
- Anti-inflamatório oftalmológico
- Antiácidos / Antiflatulência
- Analgésicos narcóticos
- Anti-histamínicos
- Tônicos (ex. biotônico)
- Produtos de cuidado ao bebê
- Multivitamínicos com minerais
- Preparados dermatológicos (p. ec. creme minâncora)
- Antiateromas (contra gordura nos vasos sanguíneos)
- Laxantes
- Antagonistas de cálcio
- Diurético
- Antiepiléticos
- Corticosteróide - pomada
- Hipnóticos e sedativos
- Corticóides
- Penicilinas
- Gastrocínéticos (para tratar estômago e intestino)
- Remédios para dor de cabeça/enxaqueca
- Agentes cicatrizantes
- Corticóides contra conjuntivite
- Sulfonilureias (para diabetes)
- Antiglaucoma
- Remédio para catarata
- Para insuficiência coronariana
- Remédio para facilitar digestão
- Antifúngicos
- Amebicidas
- Oftalmológicos
- Antitussígenos (ex: xarope Vick)
- Relaxante muscular (ex: dorflex)
- Soro fisiológico
- Antipruginosos (e: creme fenergan)
- Cálcio
- Antibióticos de cefalosporina
- Midriáticos (para exame de fundo do olho)
- Hepatoprotetores

Fonte: MALI, 2013

Embora a excreção de medicamentos ingeridos por humanos e animais seja a principal fonte poluidora, tanto em águas como no solo, há outras fontes poluidoras, tais como: fábricas de medicamentos, derramamento acidental de fármacos, hospitais, descarte do excedente de medicamentos em domicílios, vazamento subterrâneo de esgoto, agricultura, tratamento terapêutico de gado, aves, porcos e peixes em fazendas e efluentes de fazendas (KOSJEK; HEATH; KOMPARE, 2007; MOMPÉLAT; LE BOT; THOMAS, 2009; WANG; WANG, 2016). A maioria dos produtos farmacêuticos é destinada para caminhos metabólicos específicos em humanos e animais, porém sua ação em organismos não-alvos pode tornar-se prejudicial mesmo em concentrações muito baixas (JONES; LESTER; VOULVOULIS, 2005; MOLDOVAN, 2006; ZIYLAN; INCE, 2011).

Assim, prever o destino e o efeito de medicamentos em ambientes aquáticos é uma tarefa complicada. A Figura 2 detalha as possíveis rotas de ocorrência e os organismos afetados pelos fármacos (ZIYLAN; INCE, 2011; GANIYU et al., 2015). De forma geral, a ocorrência ou destino dos resíduos farmacêuticos em água é categorizado em quatro caminhos: (i) mineralização completa; (ii) biodegradação parcial; (iii) retenção por adsorção no lodo e (iv) metabólitos convertidos para espécies hidrofílicas, porém persistentes devido a constante introdução em corpos d'água (ZIYLAN; INCE, 2011).

Figura 2 - Ocorrência ambiental dos fármacos (1- exposição, 2 - destino e 3 - efeito)



Fonte: Adaptado de ZIYLAN; INCE, 2011

A Figura 3 mostra o ciclo dos fármacos via rota excreção (urina ou fezes) para humanos e animais, no qual esses fármacos podem ser modificados em metabólitos ou produtos de transformação através de processos abióticos, biológicos ou adsorção (MOMPELAT; LE BOT; THOMAS, 2009). Além disso, esse fluxograma mostra dois aspectos importantes: (i) ineficiência na remoção dos fármacos no ambiente aquático por processo físico-químico e/ou biológicos pela Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) ou Estação de Tratamento de Água (ETA), (ii) a rota dos fármacos é cíclica, ou seja, constantemente os seres humanos estão consumindo fármacos e ingerindo água contendo baixas concentrações dos mesmos, além de metabólitos e produtos de transformação potencialmente ativos contra bactérias e microrganismos presentes nessa matriz.

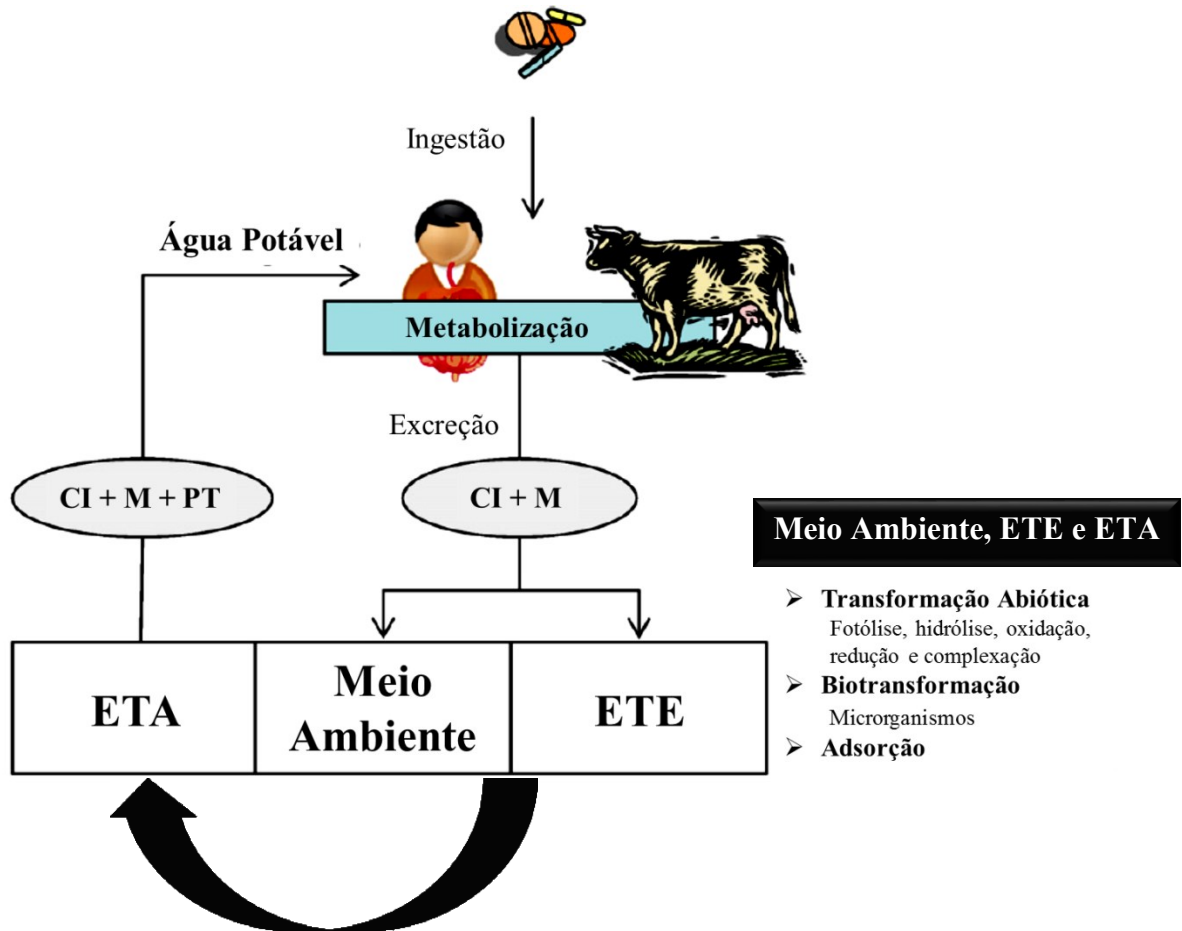
Mesmo em baixas concentrações, essas substâncias podem levar a efeitos indesejáveis nos ambientes aquáticos. Embora os fármacos sejam moléculas bioativas para o tratamento de doenças, esses compostos podem afetar os organismos não-alvos, com efeitos nocivos em concentrações ambientalmente relevantes (FERNÁNDEZ; BELTRÁN; TARAZONA, 2014).

A comunidade científica está em amplo acordo sobre a possibilidade de efeitos adversos não somente à saúde humana, mas também para os organismos aquáticos na presença de fármacos. Alguns efeitos foram constatados na exposição contínua de vertebrados e invertebrados aquáticos (durante seu ciclo de vida), para concentrações subterapêuticas de fármacos. Esses efeitos se acumulam lentamente e se manifestam como uma condição irreversível, no qual é frequentemente percebida em várias gerações posteriores, assim afetando a sustentabilidade de populações de organismos aquáticos (FERNANDEZ; BELTRAN; TARAZONA, 2014).

Outro aspecto relevante para avaliar a ecotoxicidade de uma substância é determinar a concentração com baixo efeito observado (CBEO). Dessa forma, alguns compostos, tais como diclofenaco, propranolol ou fluoxetina possuem valores de CBEO próximos da concentração do efluente de ETE, mostrando que a margem de segurança é muito baixa (FERNANDEZ; BELTRAN; TARAZONA, 2014).

De qualquer forma, muitos dados experimentais sobre toxicidade crônica e biacumulação sugerem que é necessário avaliar o real risco ambiental. Logo, os fármacos são substâncias biologicamente ativas, mesmo com atividade biocida e fisiológica (FERNANDEZ; BELTRAN; TARAZONA, 2014).

Figura 3 - Rota de transformação dos fármacos



CI - Composto Inicial; M - Metabólitos e PT – Produtos de Transformação

Fonte: Adaptado de MOMPELAT; LE BOT; THOMAS, 2009

2.1 Métodos convencionais de tratamento de água e suas restrições

As ETE são consideradas como a principal unidade para a remoção ou degradação de contaminantes de águas residuais (WANG; WANG, 2016). O tratamento convencional biológico mais adotado na maioria das ETE é o sistema de lodo ativado, por ser mais versátil e eficaz no tratamento de efluente (MANAHAN, 2013; WANG; WANG, 2016). Esse sistema pode remover os fármacos das águas residuais, porém a eficiência de remoção dos fármacos varia bastante e depende das propriedades físico-químicas dos compostos, bem como condições ambientais, tais como configuração do reator biológico e parâmetros operacionais (tempo de retenção hidráulica, tempo de retenção no lodo e pH) (LI et al., 2016; ROBERTS et al., 2016).

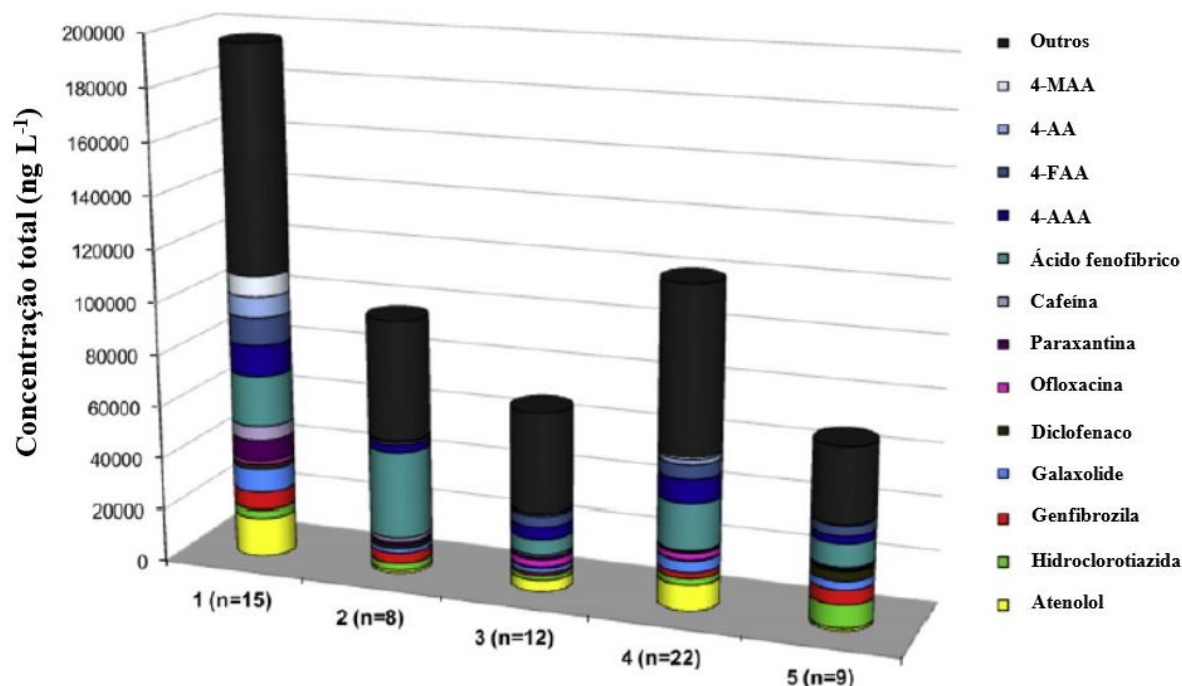
Portanto, o tratamento convencional é incapaz de remover os fármacos completamente das águas residuais. Dessa forma, os fármacos podem ser detectados no efluente após o

tratamento convencional, sendo sua concentração na maioria das vezes, menor que o valor inicial (WANG; WANG, 2016). Além do mais, os fármacos têm sido detectados em fontes de água potável (CAI et al., 2015), o que representa um risco à saúde humana (WANG; WANG, 2016).

No entanto, alguns processos físicos, tais como a adsorção representada por filtros de carvão ativado (em pó ou granular), grafeno e nanotubos de carbono, são eficientes na remoção de contaminantes orgânicos. Contudo, esses processos não são destrutivos e apenas promovem a transferência de fase dos contaminantes, produzindo resíduos secundários altamente contaminados que necessitam de um tratamento adicional (DANTAS et al., 2006; PRIETO-RODRIGUEZ et al., 2013; WANG; WANG, 2016; MIRZAEI et al., 2017). O processo de adsorção possui capacidade de adsorver os contaminantes de interesse emergente (principalmente o carvão ativado granular) sendo dependente fortemente dos parâmetros ambientais, tais como pH, concentração do adsorvente, presença de ácidos húmicos e salinidade (LIU; KANJO; MIZUTANI, 2009). Snyder e colaboradores (2007) observaram uma redução na adsorção de contaminantes de interesse emergente em carvão ativado para a matriz de ETE quando comparada as águas superficiais. O conjunto adsorvente e contaminantes gerados neste processo é considerado um resíduo perigoso, sendo necessário um descarte adequado ou regeneração térmica do adsorvente adequada, para reuso do mesmo. Além disso, o processo de regeneração em altas temperaturas do adsorvente gasto é um tratamento dispendioso, e não pode ser realizado no interior do reator de adsorção, pois é necessário o envio do adsorvente gasto para uma unidade especial de regeneração (GEORGI; KOPINKE, 2005).

A Figura 4 mostra a determinação de vários contaminantes farmacêuticos em concentrações relativamente altas nas ETE's da Espanha: ácido fenofibríco, cafeína, paraxantina, ofloxacina, diclofenaco, galoxide, genfibrozila, hidroclorotiazida, atenolol e os metabolitos da dipirona (4-MAA, 4-AAA, 4-FAA e 4-AA) (BUENO et al., 2012). Além disso, a contribuição desses fármacos na carga total poluente varia dependendo das características do efluente da ETE (urbano, agrícola ou industrial) (BUENO et al., 2012). A maior carga média total dos contaminantes farmacêuticos foi detectado na ETE localizada no sudeste da Espanha (Almería), devido à proximidade dessa ETE no principal hospital da região (BUENO et al., 2012).

Figura 4 - Carga média total (ng L^{-1}) dos contaminantes nos efluentes de cinco ETE da Espanha



1. ALMERIA (urbano/agricultura); 2. CANTABRIA (urbano); 3. MADRID (urbano); 4. MADRID (urbano/industrial); 5. BARCELONA (urbano);
Número de amostras determinadas (n).

Fonte: Adaptado de BUENO et al., 2012

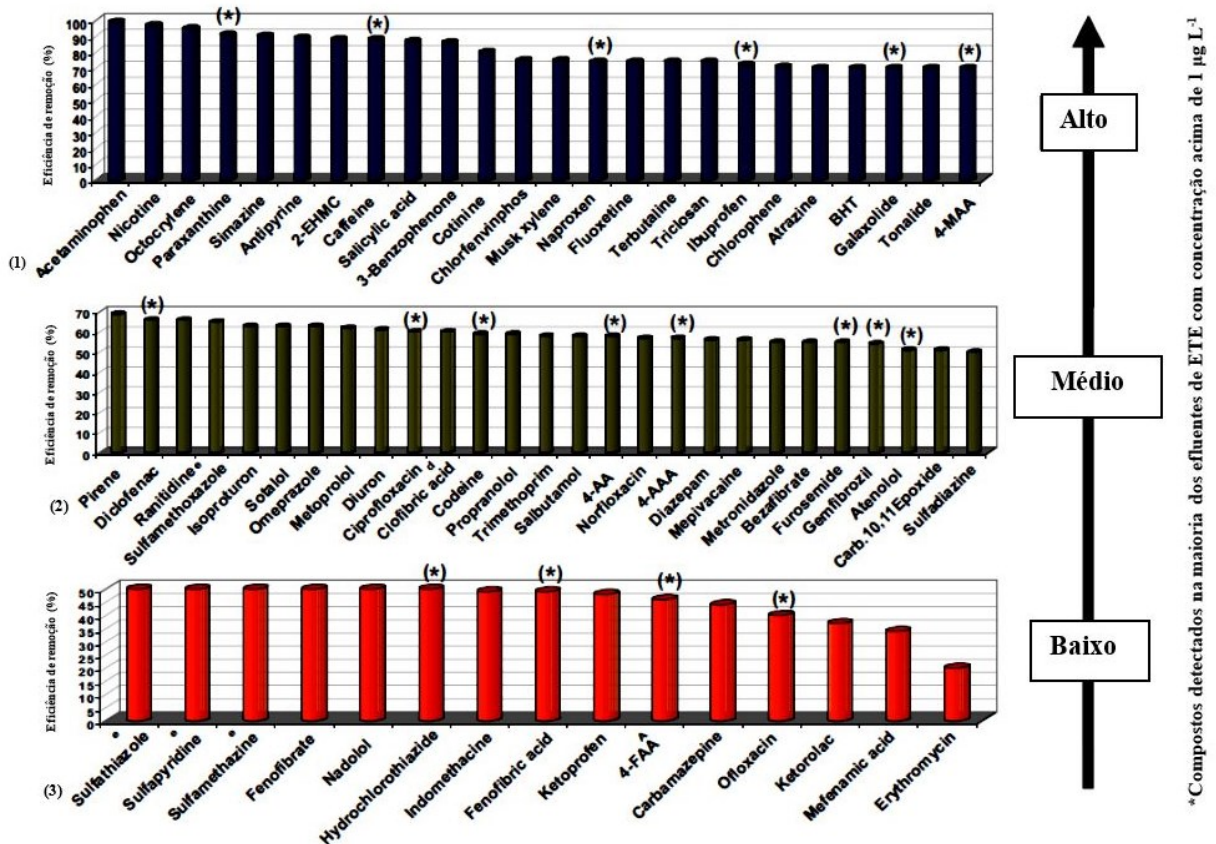
Foi constatado que um grupo de 20 compostos é o responsável por 83% da carga total poluidora desses efluentes (BUENO et al., 2012). Estes compostos não somente apresentam altas concentrações, como são detectados com alta frequência dependendo do descarte e da época do ano (BUENO et al., 2012). Este grupo inclui 13 fármacos, tais como: analgésico/anti-inflamatório (diclofenaco, codeína, naproxeno e ibuprofeno), antibióticos (ofloxacina, ciprofloxacina e eritromicina), diuréticos (furosemida e hidroclorotiazida), regulador lipídico (genfibrozila), β -bloqueadores (atenolol), tratamento de úlcera (ranitidina) e estimulantes (cafeína) (BUENO et al., 2012). Vale ressaltar que, os fármacos escolhidos (hidroclorotiazida, genfibrozila e naproxeno) como objeto de estudo desta Tese estão entre os 20 compostos presentes nas ETE da Espanha. Dentre eles a hidroclorotiazida ocupa o quinto lugar, a genfibrozila a sexta posição e o naproxeno a décima oitava colocação. A motivação de selecionar os compostos com base em um trabalho de monitoramento feito na Espanha, deve-se à escassez de trabalhos feitos no Brasil tanto de monitoramento como de degradação, além do potencial ecotoxicológico que tais compostos podem apresentar aos organismos aquáticos, mesmo em baixas concentrações.

A Figura 5 mostra resumidamente a eficiência média de remoção para os compostos mais representativos detectados, durante o tratamento biológico convencional das águas

residuais (BUENO et al., 2012). Vale ressaltar que os fármacos, alvos desta Tese foram detectados com concentração maior que $1 \mu\text{g L}^{-1}$ na maioria das ETE e apresentaram diferentes graus de remoção, sendo de fácil remoção para o naproxeno, moderado para o genfibrozila e difícil para hidroclorotiazida.

Portanto, a remoção incompleta de certas espécies evidencia que as ETE são a principal fonte poluidora dos compartimentos aquáticos (CLARIZIA et al., 2017). Logo, para superar essa problemática, algumas estratégias adicionais, por exemplo, o tratamento terciário, deve ser adotado (CLARIZIA et al., 2017). Entre os vários tratamentos terciários, os Processos de Oxidação Avançada (POA) são uma alternativa, pode fato de serem capazes de oxidar diferentes classes de contaminantes orgânicos e alcançar altos níveis de mineralização.

Figura 5 - Eficiência de remoção média para os compostos mais representativos em todo o conjunto das ETE investigadas, calculado a partir das amostras coletadas ao longo de um período de 2 anos do programa de monitoramento



Fonte: Adaptado de BUENO et al., 2012.

(¹) Acetaminophen = Acetaminofeno; Nicotine = Nicotina; Octocrylene = Octocrileno; Paraxanthine = Paraxantina; Simazine = Simazina; Antipyrine = Antipirina; Caffeine = Cafeína; Salicylic acid = Ácido salicílico; 3-Benzophenone = 3-Benzofenona; Cotinine = Cotinina; Chlorfenvinphos = Clorfenvinfos; Musk xylene = Xileno de almíscar; Naproxen = Naproxeno; Fluoxetine = Fluoxetina; Terbutaline = Terbutalina; Ibuprofen = Ibuprofeno; Chlorophene = Clorofeno; Atrazine = Atrazina.

(²) Pirene = Pireno; Diclofenac = Diclofenaco; Ranitidine = Ranitidina; Sulfamethoxazole = Sulfametoxazol; Isoprotruron = Isoproturona; Omeprazole = Omeprazol; Ciprofloxacin = Ciprofloxacina; Clofibric acid = Ácido Clofibrico; Codeine = Codeína; Trimethoprim = Trimetoprima; Norfloxacin = Norfloxacino; Mepivacaine = Mepivacaína; Metronidazole = Metronidazol; Bezafibrate = Bezafibrato; Furosemide = Furosemida; Gemfibrozil = Genfibrozila; Carb.10,11 Epoxide = Carb.10,11 epóxido; Sulfadiazine = Sulfadiazina.

(³) Sulfathiazole = Sulfatiazol; Sulfapyridine = Sulfapiridina; Sulfamethazine = Sulfametazina; Fenofibrate = Fenofibrato; Hydrochlorothiazide = Hidroclorotiazida; Indomethacine = Indometacina; Fenofibric acid = Ácido fenofibrico; Ketoprofen = Cetoprofeno; Carbamazepine = Carbamazepina; Ofloxacin = Ofloxacina; Ketorolac = Cetorolaco; Mefenamic acid = Ácido mefenâmico; Erythromycin = Eritromicina.

2.2 Processos de Oxidação Avançada (POA)

Os POA são alternativas para o tratamento de águas residuais, sendo capazes de degradar compostos orgânicos biorefratários. Eles podem ser utilizados como uma etapa complementar aos tratamentos convencionais implementados nas ETE (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; WANG; WANG, 2016; MIRZAEI et al., 2017).

Os POA podem ser aplicados próximos da temperatura e pressão ambiente no processo de tratamento da água, e são baseados na geração do radical hidroxila - $\cdot\text{OH}$ (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Esta espécie é bastante reativa e ataca a maioria das moléculas orgânicas com constantes de velocidade na ordem de 10^6 e 10^9 $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Além disso, apresenta alto potencial padrão de redução frente ao eletrodo normal de hidrogênio - Eq. 3 (WARDMAN, 1989), sendo capaz de oxidar, de forma não seletiva, uma gama de contaminantes orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos, referente a compostos orgânicos com heteroátomos na sua estrutura (NOGUEIRA et al., 2007).



A versatilidade do POA é destacada pelo fato que ele oferece diferentes possibilidades e maneiras de produção do radical hidroxila, o que permite uma melhor conformidade com o tratamento específico requerido (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). A Tabela 1 apresenta o potencial padrão de redução de várias espécies oxidantes. O radical $\cdot\text{OH}$ é o segundo oxidante mais forte precedido apenas pelo flúor, e ele reage 10^6 - 10^{12} vezes mais rápido que ozônio dependendo do substrato degradado (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

O radical $\cdot\text{OH}$ pode ser gerado pela reação com oxidantes (como o O_3 e H_2O_2), radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores (íons metálicos ou semicondutores). Existem diversas possibilidades da reação do radical hidroxila com os compostos orgânicos, tais como: abstração de átomo de hidrogênio (Eq. 4 e 5), adição eletrofílica (Eq. 6 e 7) e transferência eletrônica (Eq. 8) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; NOGUEIRA et al., 2007).

Tabela 1 - Potencial padrão de redução de diversos oxidantes

Oxidante	Potencial de Redução (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila ([•] OH)	2,80
Átomo de oxigênio (O)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1,67
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,5
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23
Bromo (Br ₂)	1,09

Fonte: Adaptado de BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014

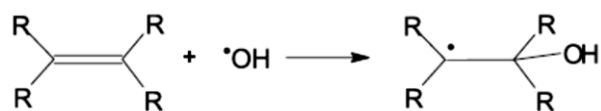
a) Abstração de átomo de hidrogênio

A abstração do átomo de hidrogênio consiste na oxidação dos contaminantes orgânicos pelos radicais [•]OH formados (Eq. 4), a qual geralmente ocorre em hidrocarbonetos alifáticos. Além disso, ocorre reação do radical [•]R com o oxigênio molecular gerando os radicais peroxil (Eq. 5). Dessa forma, a presença de radicais possibilita reações térmicas em cadeia levando à degradação do contaminante a CO₂, H₂O e sais inorgânicos (NOGUEIRA et al., 2007).

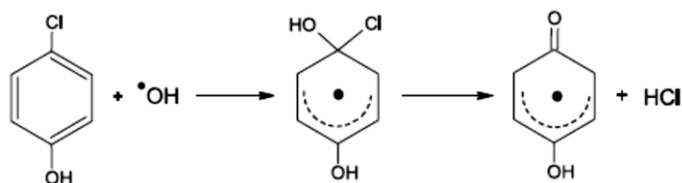


b) Adição eletrofílica

A adição eletrofílica consiste na reação do radical [•]OH com contaminantes orgânicos que apresentam instauração ou aromaticidade em sua estrutura, resultando na formação de radicais orgânicos, conforme a Equação 6 e 7 (NOGUEIRA et al., 2007).



(6)



(7)

Fonte: NOGUEIRA et al., 2007.

c) Transferência eletrônica

A transferência eletrônica consiste nas reações do radical $\cdot\text{OH}$ com o contaminante orgânico halogenado (Eq. 8). Essa reação geralmente ocorre quando a adição eletrofílica ou abstração de hidrogênio são desfavorecidas (NOGUEIRA et al., 2007).



2.2.1 Classificação dos POA

As classificações dos POA são referentes ao tipo da fase reativa (homogênea ou heterogênea), modos de produção dos radicais hidroxila (química, eletroquímica, sonoquímica ou fotoquímica) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Os POA convencionais são classificados de acordo com a fase reativa e recursos energéticos utilizados para a formação dos radicais hidroxila - Tabela 2 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). O processo de tratamento pode envolver diferentes combinações de POA, por exemplo foto-eleto-Fenton e sono-eleto-Fenton, as quais são combinações de dois POA distintos com duas fontes energéticas diferentes. Os POA não convencionais são os que utilizam radiação: ionizante - uso de raios γ (ALKHURAJI; BOUKARI; ALFADHL, 2017); microondas (ESWARI et al., 2016) e plasma pulsado, - uso de descarga elétrica (LI et al., 2017) - Tabela 2. Os POA que utilizam a radiação solar estão entre os mais avaliados para a degradação de contaminantes, devido à redução de custo associado com o uso de radiação artificial (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Entretanto, o uso de energia solar possui

restrição para alguns países, devido à baixa incidência solar ou tempo nublado e fechado durante um longo período do ano.

Tabela 2 - Classificação dos POA convencionais

Tipo de processo	Exemplos
Homogêneo	<i>Processos Fenton</i>
	Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Fenton-like: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}/\text{m}^{\text{n}+}$
	Sono-Fenton: $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Foto-Fenton: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Eletro-Fenton
	Sono-eletro-Fenton
	Foto-eletro-Fenton
	Sono-foto-Fenton
	<i>Processos baseados com Peróxido de Hidrogênio</i>
	Foto-Peroxidação: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$
	<i>Processos baseados no Ozônio</i>
	O_3
$\text{O}_3 + \text{UV}$	
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	
$\text{O}_3 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$	
Heterogêneo	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{m}^{\text{n}+}$ - sólido
	$\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CdS} + \text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^0/\text{Fe}$ (nano-ferro zero valente)
	$\text{H}_2\text{O}_2 +$ (imobilizado com nano-ferro zero valente)

Fonte: Adaptado de BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014

2.3 Processos Fenton e foto-Fenton

A reação de Fenton foi descoberta por Henry John Horstman Fenton, em 1894, ao observar que o H_2O_2 poderia ser ativado por sais ferrosos (Fe^{2+}) para oxidar o ácido tartárico (FENTON, 1894 e 1899). O processo Fenton (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR,

2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015), consiste na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio – H₂O₂ por íons ferrosos - Fe²⁺, para formação de espécies de oxigênio reativas (frequentemente, são radicais hidroxila - •OH), responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos, em baixo valor de pH (Eq. 9).

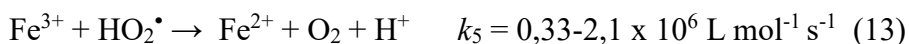
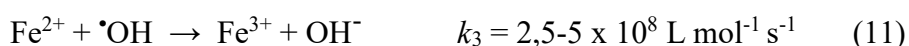


As principais reações do processo Fenton são representadas pelas equações 9 a 17 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Os íons férricos (Fe³⁺), gerados pela reação Fenton, podem ser reduzidos pela reação com excesso de H₂O₂, para formar novamente íons ferrosos (Fe²⁺) e mais espécies radicalares (Eq. 10). Esta reação é denominada como *Fenton-like* e possui uma cinética mais lenta que a reação Fenton (demostrado pela k_1 e k_2), no qual permite a regeneração do Fe²⁺ em um mecanismo cíclico efetivo (MAGARIO et al., 2012; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Além disso, outros metais com baixo estado de oxidação, tais como Cu²⁺ e Co²⁺, também podem participar do processo *Fenton-like* (NICHELA et al., 2013; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

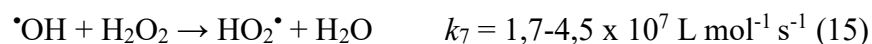
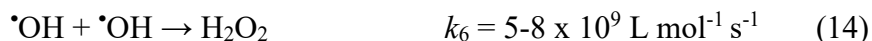


Na reação *Fenton-like*, verifica-se que os íons Fe²⁺ são regenerados e os radicais hidroperoxila (HO₂•) são produzidos. O radical hidroperoxila pode também atacar os contaminantes orgânicos, mas possui um potencial de redução menor do que o radical hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Por outro lado, a regeneração dos íons Fe²⁺ essencial para produção de radicais hidroxila é baixa, pois a velocidade da reação *Fenton-like* é lenta.

O excesso de catalisador (Fe²⁺ ou Fe³⁺) pode reagir com os radicais hidroxila e hidroperoxila, resultando na diminuição na eficiência de degradação e aumento no custo operacional (Eq. 11 a 13).

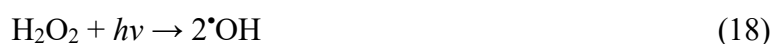


Outras reações paralelas podem ocorrer durante o processo Fenton, tais como reações radical-radical e peróxido de hidrogênio-radical – Eq. 14 a 17 (NOGUEIRA et al., 2007; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



O aumento do H_2O_2 pode promover a formação de mais radicais hidroxila. No entanto, existe uma limitação no aumento da quantidade desse oxidante, pois o excesso do H_2O_2 no meio reacional pode atuar como sequestrador de radicais hidroxila, além das espécies radicalares formadas que desempenham o mesmo papel (Eq. 14 a 17). Isso está associado à alta reatividade e não seletividade do radical $\cdot\text{OH}$ perante a população de H_2O_2 e das espécies radicalares. Portanto, o desperdício de oxidante pode aumentar o custo do tratamento do contaminante orgânico, além de não melhorar de forma efetiva o processo de tratamento (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). Dessa forma, é interessante otimizar as concentrações do oxidante e do catalisador para garantir menor custo no processo e máxima eficiência de degradação do contaminante orgânico.

Outro aspecto importante de salientar é que o peróxido de hidrogênio se decompõe em água e oxigênio naturalmente, sendo essa decomposição acelerada na presença luz - $\lambda < 310$ nm (Eq. 18) ou com o aumento da temperatura (Eq. 19) (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Essa reação é desfavorável para o processo Fenton, pois há diminuição na geração de radicais hidroxila e aumento no custo pela adição de mais oxidantes (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).



As equações 9 a 17 mostram como o processo Fenton segue mecanismos e reações radicalares complexas. A produção do radical hidroxila ocorre pela reação em cadeia inicial (Eq. 9), no entanto, devido à não seletividade dos radicais hidroxilados gerados, várias reações indesejáveis podem ocorrer com consumo dos reagentes de Fenton (Eq. 11, 12, 13 e

15), reações radicalares diversas (Eq. 14, 16 e 17) e auto-recombinação (Eq. 14). O radical hidroxila pode atacar contaminantes orgânicos presentes em águas residuais, com geração de novos radicais orgânicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Esses radicais podem formar dímeros ou reagir com íons ferrosos e férricos - Eq. 20 a 22 (NEYENS; BAEYENS, 2003; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).



O processo Fenton pode ser conduzido em temperatura e pressão atmosférica ambiente. Além disso, requer reagentes prontamente disponíveis, com fácil estocagem e manuseio, seguros e não danosos ao meio ambiente (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). No entanto, esse processo apresenta duas desvantagens: (i) desperdício de oxidantes devido aos efeitos do sequestro de radicais hidroxila (Eq. 15) e autodecomposição (Eq. 18 e 19), e (ii) consumo contínuo de catalisador (Fe^{2+} e Fe^{3+}) devido à formação de lodo a base de compostos de ferro ao final do processo de tratamento. Portanto, é necessário o desenvolvimento de tecnologias que permitem o uso eficiente de H_2O_2 , a recuperação, a reciclagem e o reuso do ferro (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

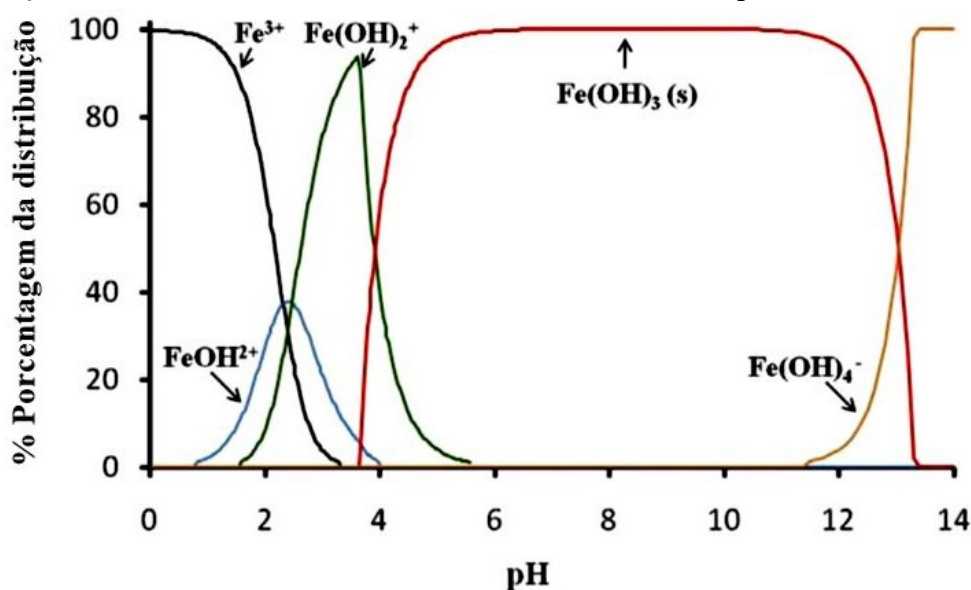
O processo foto-Fenton consiste na combinação dos reagentes de Fenton (H_2O_2 e Fe^{2+}) e radiação UV-Vis ($\lambda < 600$ nm), a qual origina radicais hidroxila adicionais por duas razões: (i) fotoredução de Fe^{3+} para Fe^{2+} tornando o processo cíclico com reposição do catalisador - Eq. 23 (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009; MACHULEK Jr. et al., 2012; ORTEGA-LIEBANA et al., 2012; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015) e (ii) fotólise do peróxido de hidrogênio em menores comprimentos de onda (Eq. 18). Contudo, a contribuição da fotólise para geração de radicais hidroxila é pouco expressiva, devido à baixa absorvidade da luz na região do visível - $400 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$ (PERA-TITUS et al., 2004; NOGUEIRA et al., 2007; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).



É importante ressaltar que as espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} e Fe^{3+}) apresentam-se como aquo-complexos, com geometria molecular octaédrica - FeL_6

(NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009; MACHULEK Jr. et al., 2012). Desse modo, é importante avaliar a especiação de ferro na água em relação ao pH da solução (Figura 6). Em pH 0, a espécie prevalente é a $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ou Fe^{3+} livre, com omissão das águas de hidratação (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009; MAGARIO et al., 2012). Com o pH acima de 1,0, a concentração de ferro Fe^{3+} livre diminui, promovendo a formação dos aquo-complexos de FeOH^{2+} e $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, para maior simplicidade foram omitidas as águas de hidratação (CLARIZIA et al., 2017). Para valores de pH entre 2,0 e 3,0, faixa ótima de trabalho para as reações de Fenton, a espécie mais fotoativa FeOH^{2+} alcança a maior porcentagem, logo garantindo a máxima reatividade do sistema (CLARIZIA et al., 2017). É óbvio que a reatividade do sistema diminui com o aumento do pH acima de 3,0, pois diminui a concentração de ambas as espécies fotoativas (FeOH^{2+} e $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$) e do ferro livre dissolvido (Fe^{2+} e Fe^{3+}). De fato, para pH acima de 4,0, o ferro dissolvido é precipitado como hidróxido férrico - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (CLARIZIA et al., 2017).

Figura 6 - Diagrama de especiação das espécies de ferro hidroxiladas em função do pH em uma solução contendo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} a 25°C , obtido pelo MINEQL⁺ software.



Fonte: Adaptado de CLARIZIA et al., 2017

Os íons ferrosos foto-gerados (Eq. 23) participam da reação Fenton (Eq. 9³) para produzir radicais hidroxila adicionais. Dessa forma, a velocidade de oxidação do processo foto-Fenton é acelerada quando comparado com o processo Fenton (ORTEGA-LIEBANA et al., 2012). Como visto anteriormente, a faixa ótima de pH desse processo (2,5 a 3,0) permite a formação de espécies fotoativas como FeOH^{2+} e $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ capazes de fotolisar, após absorção

³ Eq. 9 – pág. 35

da radiação UVA artificial ($\lambda > 300$ nm) ou radiação solar (CLARIZIA et al., 2017). O rendimento quântico da fotólise da espécie FeOH^{2+} para formação de Fe^{2+} é de 0,14-0,19 para 313 nm e 0,017 para 360 nm – próximo da região do visível (FAUST; HOIGNE, 1990), observando-se, assim, que o rendimento quântico para formação de Fe^{2+} é dependente do comprimento de onda (LANGFORD; CAREY, 1975; FAUST; HOIGNE, 1990; BENKELBERG; WARNECK, 1995). Portanto, o processo fotodegradativo solar mais eficiente é aquele que aproveita melhor a radiação visível do que a ultravioleta (UVA, UVB e UVC), pois a radiação solar incidente na Biosfera é composta por 5% de radiação UV, 43% de radiação visível e 52% de infravermelho (FARICELLI, 2008; KUMAR; DEVI, 2011).

O processo foto-Fenton é um dos POA mais estudados e é uma excelente alternativa para degradação de contaminantes de interesse emergente (CLARIZIA et al., 2017). A literatura apresenta vários trabalhos, os quais mostram a eficiência desse processo na degradação de algumas classes de contaminantes, tais como: pesticidas (ARZATE et al., 2017; BERBERIDOU et al., 2017), inseticidas (DA COSTA FILHO et al., 2016; FASNABI; MADHU; SOLOMAN, 2016), fármacos e resíduos farmacêuticos (MONTEAGUDO et al., 2013; ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2015), chorume (SILVA et al., 2016), corantes e resíduos têxteis (TROVO et al., 2015; STARLING et al., 2017), petróleo e óleos residuais (TONY; PURCELL; ZHAO, 2012; DA ROCHA et al., 2013), microrganismos patogênicos (AGUAS et al., 2017; LOPEZ et al., 2017) e clorofenóis (KAVITHA; PALANIVELU, 2016). Por outro lado, a possibilidade de empregar a energia solar no processo foto-Fenton ajuda a melhorar a economia e a sustentabilidade ambiental. Além disso, no processo foto-Fenton há uma diminuição considerável na utilização de ferro e geração de lodo (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009).

2.4 Efeitos dos parâmetros operacionais do processo Fenton e foto-Fenton

Dentre os vários fatores que influenciam a eficácia dos processos Fenton e foto-Fenton na oxidação dos contaminantes orgânicos, destacam-se os seguintes parâmetros operacionais: a concentração do contaminante, reagentes de Fenton, pH e temperatura (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Geralmente, os contaminantes orgânicos em baixas concentrações são degradados facilmente pelo processo Fenton (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Além disso, verifica-se que a eficiência de degradação em meio neutro é maior, quando a concentração do contaminante orgânico é menor. (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Dessa

forma, é possível constatar a eficiência no tratamento de 15 contaminantes de interesse emergente - acetaminofeno, antipirina, atrazina, cafeína, carbamazepina, diclofenaco, flumequina, hidroxibifenilo, ibuprofeno, isoproturon, cetorolaco, ofloxacina, progesterona, sulfametoxazol e triclosan - presentes no efluente residual doméstico, sem alteração no pH, pelo processo foto-Fenton (KLAMERTH et al., 2010) e para 6 contaminantes de interesse emergente - amoxicilina, acetaminofeno, acetamiprida, cafeína, ácido clofibrico e carbamazepina - em efluente doméstico, em condições neutras, pelo processo foto-Fenton solar (BERNABEU et al., 2012). No estudo referente aos 15 contaminantes, com baixas concentrações, foi possível degradá-los eficientemente utilizando baixas concentrações dos reagentes Fenton (KLAMERTH et al., 2010). Para o efluente contendo os 6 contaminantes foi possível alcançar completa degradação em 60 min. de irradiação, devido à baixa concentrações desses contaminantes (BERNABEU et al., 2012). Entretanto, o contaminante orgânico em altas concentrações pode diminuir a eficiência de sua degradação, devido ao efeito de interação intermolecular maior em altas concentrações do contaminante-alvo (DANESHVAR et al., 2008).

2.4.1 Concentração de ferro

Na maioria das vezes, o aumento na velocidade de degradação do contaminante orgânico é influenciado pela maior concentração de ferro, pois ele atua como principal catalisador na reação de Fenton para a produção de radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Todavia, o excesso de ferro no processo Fenton poderá diminuir a eficiência de degradação do contaminante, pelos seguintes aspectos: (i) aumento na turbidez, (ii) produção de resíduos sólidos de ferro com aumento dos sólidos em suspensão, (iii) favorecimento no sequestro dos radicais hidroxila (Eq. 11⁴), (iv) diminuição na remoção da cor do efluente, devido à geração de uma nova coloração amarelo-avermelhada ocasionada pela presença de Fe³⁺ e (v) declínio da absorção da radiação UV-Vis no sistema foto-Fenton, devido à produção excessiva da espécie Fe(OH)²⁺ que atua como forte absorvedor da radiação (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Logo, os experimentos em bancada são essenciais para otimização da concentração de ferro no processo Fenton, com a finalidade de obter uma melhor mineralização do contaminante orgânico (presente nos efluentes reais) e redução nos custos operacionais (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008; HENG; ELMOLLA; CHAUDHURI, 2012).

⁴ Eq. 11 – pág. 35

Vale destacar que ao final do tratamento foto-Fenton é necessária uma concentração de ferro dissolvido igual ou abaixo de 15 mg L^{-1} para lançamento de efluentes tratados, conforme a Resolução do Ministério do Meio Ambiente N° 430/2011 (CONAMA, 2011).

2.4.2 Concentração do peróxido de hidrogênio

Em geral, o aumento na dosagem de H_2O_2 promove aumento na porcentagem de degradação do contaminante orgânico (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Contudo, o excesso de H_2O_2 pode agir como sequestrador de radicais hidroxila (Eq. 15⁵) ou sofrer auto decomposição (Eq. 18⁶) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Portanto, a dosagem de peróxido de hidrogênio deverá ser otimizada, de modo que toda a quantidade adicionada de H_2O_2 seja utilizada na geração de radicais hidroxila, para uma melhor degradação do contaminante e redução dos custos operacionais (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008; HENG; ELMOLLA; CHAUDHURI, 2012), a qual pode ser feita em escala laboratorial.

2.4.3 pH

O pH é pouco robusto para o processo Fenton, pois apresenta faixa estreita de pH ótimo de 2,5 a 3,5 (CLARIZIA et al., 2017). Isso é devido a existência de algumas espécies fotoativas possuírem altos coeficientes de absorção da luz e rendimentos quânticos para a produção dos radicais $\cdot\text{OH}$, como por exemplo a espécie de $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ em pH próximo de 3,0 - Fig. 6⁷ (ZHAO et al., 2004; MICHAEL et al., 2012; CLARIZIA et al., 2017).

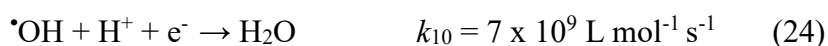
Valores de pH acima e abaixo da faixa ótima para a reação de Fenton podem comprometer a eficiência do processo de degradação (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2011; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Abaixo de pH 2,5 ocorre considerável diminuição na geração de radicais $\cdot\text{OH}$, devido ao sequestro desses radicais pelos íons H^+ (Eq. 24) ou formação do aquo-complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que reagem mais lentamente com H_2O_2 na produção desses radicais (MELO et al., 2009; MACHULEK Jr. et al., 2012; MIRZAEI et al., 2017). Outro motivo é estabilidade do H_2O_2 , em pH abaixo de 3,0, pois há a formação do íon oxônio $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ pouco reativo com os íons ferrosos, os quais prejudicam a formação dos radicais $\cdot\text{OH}$ (KAVITHA; PALANIVELU, 2005; CHEN; WU;

⁵ Eq. 15 – pág. 36

⁶ Eq. 18 – pág. 36

⁷ Fig. 6 – pág. 38

CHUNG, 2009). Além disso, em vários trabalhos científicos verificaram que durante a degradação houve diminuição no pH, pois durante o tratamento Fenton intermediários ácidos provenientes da molécula alvo degradada podem ser formados (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Portanto, o ajuste contínuo do pH durante o processo de tratamento é extremamente importante nesses casos.



Por outro lado, valores altos de pH (acima de 3,5) podem interferir na eficiência de degradação do processo Fenton, a partir dos seguintes aspectos: (i) decomposição acelerada do H_2O_2 para H_2O e O_2 (Eq. 18⁸) em valores de pH acima de 5,0, (ii) diminuição no potencial de redução do radical $\cdot\text{OH}$ ($E_o = 2,8-1,95 \text{ V}$ em pH 0-14) (KIM; VOGELPOHL, 1998), (iii) geração de espécies de ferro inativas, as quais prejudicam a produção dos radicais $\cdot\text{OH}$, em pH maior que 5,0, (iv) formação da espécie inativa oxihidróxido férrico (FeOOH), em pH acima de 4,0, que reduz a velocidade de degradação do contaminante e (v) precipitação do ferro na geração da espécie $\text{Fe}(\text{OH})_3$, em pH acima de 4,0 - Fig. 6⁹ (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Somado a isso, o precipitado formado também limita a penetração da radiação na solução (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2011; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Dessa forma, o controle adequado do pH é essencial para melhorar a eficiência do tratamento Fenton.

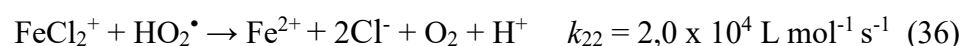
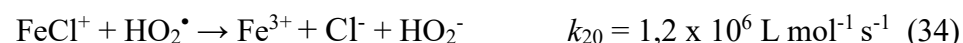
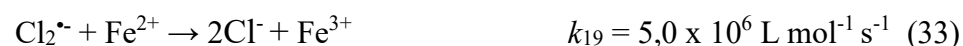
2.4.4 Outros fatores relevantes

Além das principais condições operacionais, há outros parâmetros que afetam a eficácia do processo Fenton. Dentre eles, estão os íons inorgânicos (carbonato, bicarbonato, cloreto, fluoreto, brometo, fosfato e sulfato) presentes na água ou gerados durante a degradação (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). A interferência na velocidade do processo de degradação depende do tipo do íon e sua concentração no meio reacional, a partir dos seguintes fatores: (i) formação de complexos com Fe^{3+} , reduzindo sua concentração assim como sua reatividade, (ii) formação de subprodutos contendo íons inorgânicos, os quais, podem apresentar toxicidade e recalcitrância mais elevada, quando comparado com o composto original, (iii) sequestro de radicais

⁸ Eq. 18 – pág. 36

⁹ Fig. 6 – pág. 38

hidroxila e formação de radicais menos reativos, (iv) reação dos radicais com o peróxido de hidrogênio, diminuindo sua disponibilidade no meio reacional, (v) competição com os compostos orgânicos por sítios ativos na fotocatalise heterogênea e (vi) efeitos negativos na recuperação de íons Fe^{2+} (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; MARSON et al., 2017). A eficiência de degradação do ácido nalidíxico foi avaliada em água desionizada, água do mar sintética com 5 g L^{-1} de NaCl e efluente industrial sintético, havendo uma degradação do antibiótico de 100%, 100% e 92% após 17, 37 e 38 min, respectivamente, com 2 mg L^{-1} de Fe^{2+} para água desionizada e água do mar sintética, e 20 mg L^{-1} de Fe^{2+} para efluente industrial sintético (SIRTORI et al., 2011). A diferença na degradação é justificada pela alta concentração de cloreto, a qual prejudica o processo de degradação Fenton, devido à formação de complexos com ferro (II) e (III) - Eq. 25 e 26, sequestro de radicais $\cdot\text{OH}$ pelos íons Cl^- - Eq. 27, formação de outras espécies radicalares, tais como $\text{ClHO}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$ e $\text{Cl}_2\cdot$ (Eq. 27 a 29), reações das espécies radicalares com peróxido de hidrogênio (Eq. 30 e 31) e reações radicalares com Fe^{2+} , FeCl^+ , FeCl^{2+} e FeCl_2^+ (Eq. 32 a 36) (DE LAAT; LE, 2006; DEVI et al., 2013; MARSON et al., 2017).



Por outro aspecto, as espécies radicalares formadas possuem potencial de redução menor, $E_o(\text{Cl}\cdot/\text{Cl}^-) = 2,41 \text{ V}$ e $E_o(\text{Cl}_2\cdot/2\text{Cl}^-) = 2,09 \text{ V}$, em comparação com o radical $\cdot\text{OH}$, $E_o(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,80 \text{ V}$ (SIRTORI et al., 2009). Além disso, o consumo de H_2O_2 é acelerado, devida às reações com essas espécies radicalares, o que afeta a produção de $\cdot\text{OH}$ - Eq. 30 e 31

(DE LAAT; LE, 2006; MARSON et al., 2017). Mico e colaboradores (2013) observaram melhora na eficiência de degradação dos pesticidas imidaclopride e metomil pelo processo foto-Fenton sobre condições de salinidade elevada (acima de 50 mS cm⁻¹), devido à presença de altas concentrações de íons cloreto. Entretanto, a eficácia na degradação do carbono orgânico total caiu drasticamente, por causa das razões acima citadas (i) e (iii).

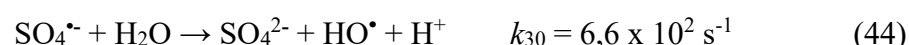
Klamerth e colaboradores (2009) obtiveram 75% na mineralização de 9 contaminantes de interesse emergente (acetaminofeno, antipirina, atrazina, cafeína, diclofenaco, isoproturon, progesterona, sulfametoxazol e triclosan) pelo processo foto-Fenton, utilizando 55 mg L⁻¹ de Fe²⁺, em água superficial contendo 96 mg L⁻¹ de NaHCO₃ em pH natural. Para contornar essa interferência antagônica dos íons bicarbonato/carbonato, altas concentrações de íons ferrosos foram utilizadas, com o intuito de aumentar a concentração de radicais [•]OH. Portanto, os íons carbonatos competem com os contaminantes orgânicos pelos radicais hidroxila - Eq. 37 e 38.



Ortega-Liébana e colaboradores (2012) avaliaram a influência dos íons cloreto, sulfato e fosfato no processo de degradação foto-Fenton para 3-cloropiridina. Marson e colaboradores (2017) avaliaram a influência dos íons cloreto e sulfato na eficiência de degradação do corante vermelho direto 81 pela reação de Fenton. Em ambos os trabalhos foram observados que os íons Cl⁻ prejudicam mais o processo de degradação Fenton do que os íons SO₄²⁻ (ORTEGA-LIEBANA et al., 2012; MARSON et al., 2017). Os íons SO₄²⁻ podem interferir sinergicamente ou antagonicamente no mecanismo reacional Fenton, da seguinte forma: (i) formação dos complexos de sulfato de ferro (II) e (III) (Eq. 39 e 40), (ii) sequestro dos radicais hidroxila por HSO₄⁻ (Eq. 41 e 42), (iii) geração da espécie radicalar SO₄^{•-} (Eq. 42), (iv) reações dessa espécie radicalar com H₂O₂ (Eq. 43), (v) geração do radical [•]OH pela espécie radicalar SO₄^{•-} (Eq. 44) e (vi) reação radicalar do SO₄^{•-} com Fe²⁺ (Eq. 45) (DE LAAT; LE, 2005; DEVI et al., 2013; MARSON et al., 2017). Portanto, o sinergismo dos íons SO₄²⁻ na reação Fenton está associado a dois fatores: primeiro, a reação do radical SO₄^{•-} com H₂O na geração do radical [•]OH (Eq. 44), e segundo, o aumento na velocidade de oxidação do Fe²⁺ com H₂O₂ (Eq. 9¹⁰), na presença de complexos de sulfato ferroso (Eq. 39) (DEVI et al., 2013; MARSON et al., 2017). No entanto, concentrações acima de 100 mmol L⁻¹ de SO₄²⁻

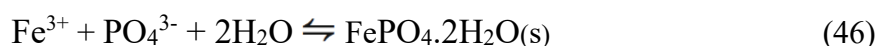
¹⁰ Eq. 9 – pág. 35

apresentaram efeitos antagônicos nas reações Fenton, para a descoloração do vermelho direto 81 (MARSON et al., 2017). Este comportamento está associado com a formação das espécies $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Eq. 42), além das reações dessa espécie com H_2O_2 e Fe^{2+} (Eq. 43 e 45).



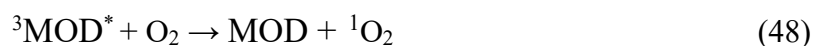
Além disso, a espécie radicalar $\text{SO}_4^{\bullet-}$ apresenta menor potencial de redução, E_o ($\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}$) = 2,43 V, do que o radical $\bullet\text{OH}$, E_o ($\bullet\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$) = 2,80 V (MARSON et al., 2017). Dessa forma, haverá diminuição na velocidade de degradação do composto alvo, devido uma formação menor de radicais $\bullet\text{OH}$ (Eq. 42 e 43).

Para os íons PO_4^{3-} , segundo Ortega-Liebana e colaboradores (2012), a concentração de 2 mg L⁻¹ reduziu a velocidade da reação de Fenton. No entanto, maiores concentrações (1 g L⁻¹) promovem a precipitação do ferro pelo complexo insolúvel ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em meio neutro ou ácido dentro de poucos minutos – Eq. 46 (ORTEGA-LIEBANA et al., 2012). A formação desse complexo ocorre em uma ampla faixa de pH e não depende da temperatura reacional, sendo mais favorável em pH na faixa de 3,5 a 4,0. Por outro lado, esse complexo somente é solúvel em condição fortemente ácida (pH < 1,5), e assim, como a reação de Fenton ocorre na faixa de pH entre 2,6 a 3,5, é aconselhável que a reação seja conduzida na ausência dos íons PO_4^{3-} (ORTEGA-LIEBANA et al., 2012). Além do mais, a presença desse precipitado dificulta a reação de Fenton pela complexação do ferro, bem como a diminuição da penetração da luz no meio reacional (ORTEGA-LIEBANA et al., 2012).



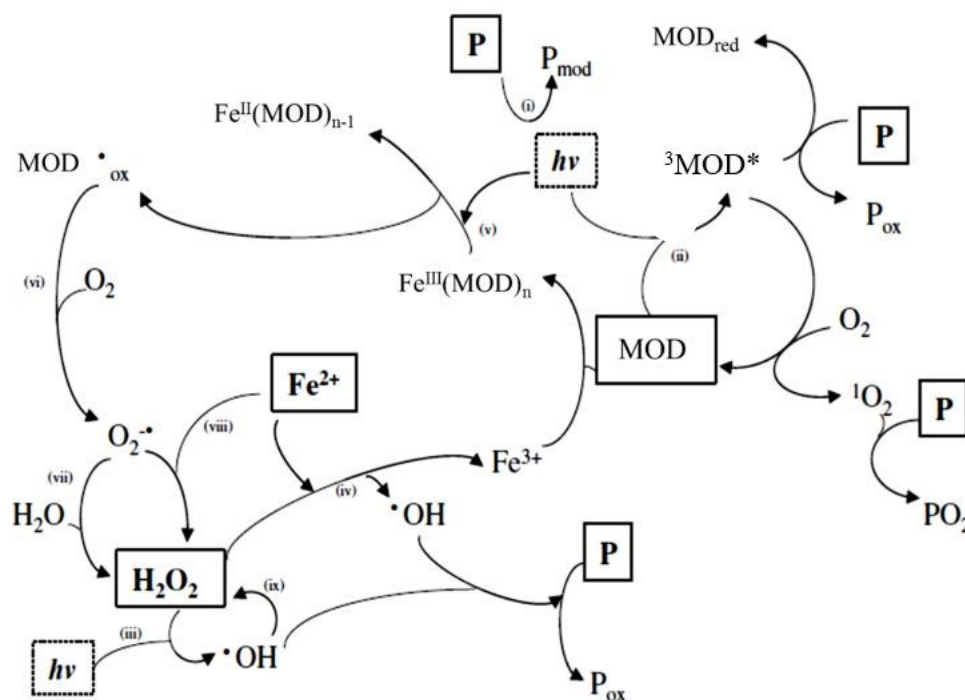
No entanto, altas concentrações da matéria orgânica dissolvida (MOD), presentes em águas superficiais, subterrâneas e efluentes gerais, geralmente reduzem a eficácia da remoção da contaminante alvo, principalmente, se o poluente estiver em menor concentração do que a

MOD (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; MICHAEL et al., 2012). Portanto, a diminuição na eficiência se deve à competição da MOD com o micropoluinte pelos radicais hidroxila, pois a MOD pode atuar como sequestrador de radicais $\cdot\text{OH}$ (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). A MOD também pode atuar como um filtro e reduzir a regeneração do Fe^{2+} no processo foto-Fenton (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Por outro lado, a presença de MOD em baixas concentrações e na presença da luz pode ser excitada para um estado tripleto, promovendo a fotodegradação indireta do contaminante na presença do O_2 , pela produção da espécie bastante reativa $^1\text{O}_2$ – oxigênio singleto (ZHAN et al., 2006; MELO et al., 2009; WENK; VON GUNTEN; CANONICA, 2011; DE LA CRUZ et al., 2012), conforme as Equações 47 e 48 (DOLL; FRIMMEL, 2003).



Contudo, os grupos carboxilados e policarboxilados da MOD podem formar complexos solúveis e fotoativos com o Fe^{3+} , impedindo a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em pH próximo à neutralidade (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; DE LA CRUZ et al., 2012). Os mecanismos reacionais que envolvem a degradação de micropoluentes (P) na presença de íons férricos e ferrosos, H_2O_2 , luz e MOD presentes na água, são bem complexos, e estão representados na Figura 9 (DE LA CRUZ et al., 2012). Esta figura mostra os diferentes caminhos na remoção do micropoluinte, durante o processo de degradação. Assim, o micropoluinte poderá sofrer diferentes mecanismos de degradação, tais como: fotólise direta, fotólise indireta com participação da MOD, reação do radical $\cdot\text{OH}$ produzido pela fotólise do H_2O_2 , reações Fenton e foto-Fenton ou reações com outras espécies reativas de oxigênio (DE LA CRUZ et al., 2012).

Figura 7 - Esquema dos possíveis mecanismos reacionais envolvendo a degradação do micropoluinte (P), pelo processo foto-Fenton na presença da matéria orgânica dissolvida (MOD).



Fonte: Adaptado de DE LA CRUZ et al., 2012

A Figura 7 mostra os seguintes mecanismos: (i) fotólise direta do micropoluinte (P) por radiação UV, através da excitação eletrônica do substrato orgânico ou homólise da molécula para formar outro subproduto modificado (P_{mod}) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993); (ii) absorção da radiação UV-Vis promovendo a fotosensibilização da MOD, a qual pode passar para um estado excitado tripleto (${}^3MOD^*$) que reage com P, ou com o oxigênio molecular para formar o oxigênio singleto (1O_2) sendo que essa espécie reage com o micropoluinte - Eq. 47 e 48 (CANONICA, 2007; WENK; VON GUNTEN; CANONICA, 2011); (iii) clivagem homólise do H_2O_2 em radical hidroxila na presença da radiação UV ($\lambda < 290$ nm), o qual pode oxidar P (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; PERA-TITUS et al., 2004; NOGUEIRA et al., 2007; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015); (iv) reação de Fenton com oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} por H_2O_2 e formação do radical $\cdot OH$, o qual reage com P (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; MALATO et al., 2009; DE LA CRUZ et al., 2012; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015); (v) formação do complexo entre Fe^{3+} e MOD presente com propriedades ligantes, e absorção da luz (UV-Vis) do complexo sofrendo foto-redução via transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) na produção de Fe^{2+} e radical ligante (PIGNATELLO; OLIVEROS;

MACKAY, 2006); (vi) reação do radical MOD^\bullet com O_2 promovendo a formação dos radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e HO_2^\bullet (DE LA CRUZ et al., 2012); (vii) formação do H_2O_2 no sistema aquoso, no qual o ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) reagirá com a H_2O (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993); (viii) formação do H_2O_2 através da reação do $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet , Fe^{2+} e H^+ para gerar o Fe^{3+} e H_2O_2 , no entanto essa reação não ocorre em pH neutro (FENG; NANSHENG, 2000); (ix) recombinação radical-radical (2^\bulletOH) para formar H_2O_2 , expressa na Eq. 14 (NOGUEIRA et al., 2007; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; TROVO et al., 2015).

2.5 Complexos de ferro em reações Fenton e foto-Fenton modificado

Os complexos orgânicos de ferro oferecem benefícios na degradação dos contaminantes orgânicos, em comparação com o tratamento foto-Fenton clássico. A principal vantagem é a estabilização do ferro em ampla faixa de pH, em comparação com sais ferrosos do processo foto-Fenton clássico, o qual utiliza estreita faixa de pH em meio ácido (NOGUEIRA et al., 2007). Dessa forma, esse fenômeno é demonstrado no diagrama de especiação do Fe^{3+} com o uso de diferentes ligantes (Fig. 8A e 8B) (CLARIZIA et al., 2017). As Figuras 8A e 8B, mostram que o ligante (Oxalato ou Citrato) na presença de Fe^{3+} contribui com a formação de um complexo estável em pH maior do que 3,0 (CLARIZIA et al., 2017). A utilização desses ligantes também permite a disponibilização do Fe^{3+} próximo a neutralidade, pois forma um complexo solúvel e evita a formação do precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – Fig. 8A e 8B (CLARIZIA et al., 2017). É importante destacar que a eliminação da fase de acidificação e neutralização no início e ao final do tratamento, resultará em redução de custos operacionais e a possibilidade na aplicação do processo foto-Fenton em larga escala, sendo possível com a utilização desses complexos orgânicos (DE LA CRUZ et al., 2012). Por outro lado, a adição dos complexos aumenta a carga orgânica solúvel representada pelo carbono orgânico dissolvido. Entretanto, isto não é fator complicador do processo, pois há completa mineralização desse composto durante a degradação (NOGUEIRA; SILVA; TROVO, 2005). Além disso, os complexos de ferro facilitam a solubilização dos contaminantes orgânicos lipofílicos (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

A formação do complexo orgânico consiste na interação entre o ligante orgânico (L) com os íons de Fe^{3+} , o qual absorve a radiação UV-Vis e sofre redução fotoquímica do Fe^{3+} para o Fe^{2+} - Eq. 49 (CLARIZIA et al., 2017). Os íons Fe^{2+} (originados da fotólise do

complexo férrico) na presença de H_2O_2 produzem os radicais hidroxila, sendo esse processo denominado como foto-Fenton modificado.

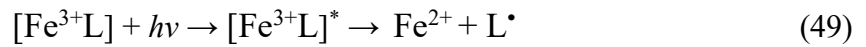
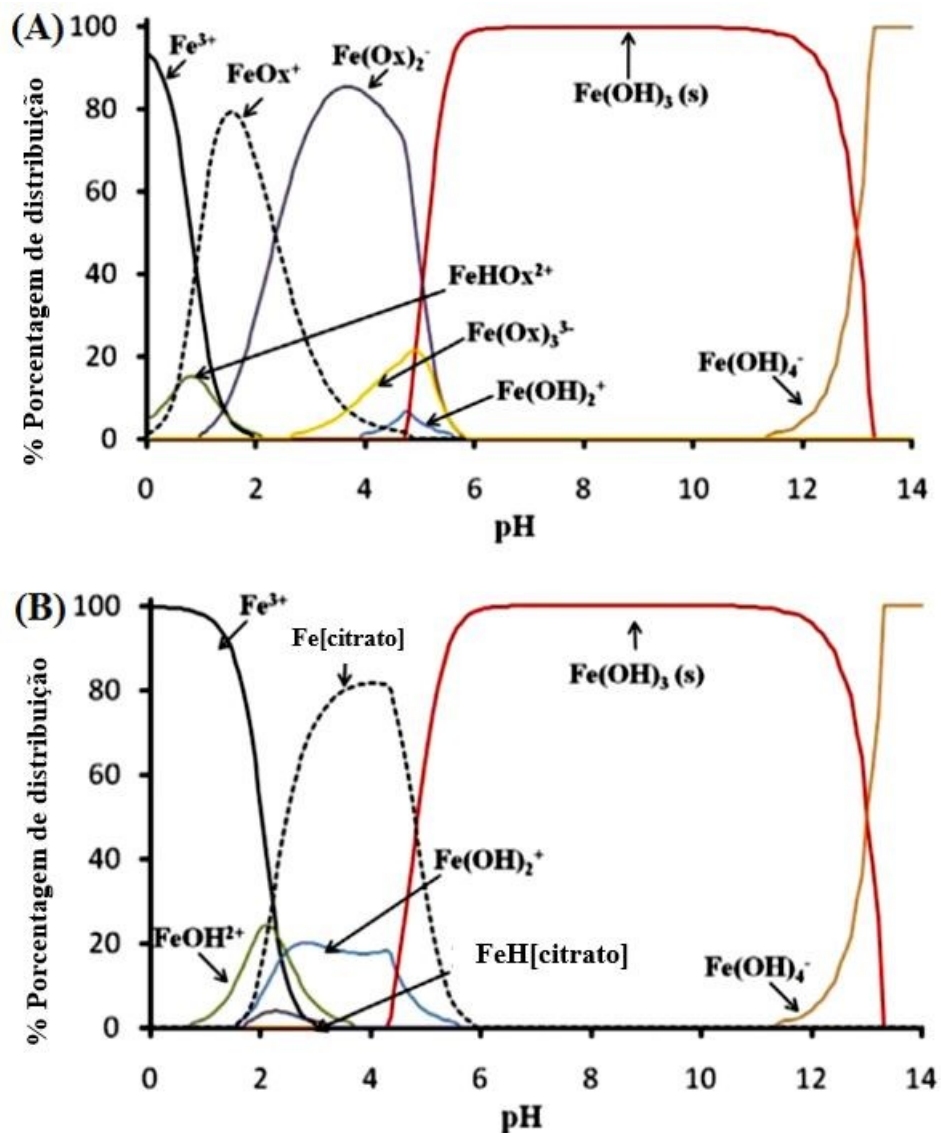


Figura 8 - Diagrama de especiação dos complexos férricos em função do pH da solução a $T = 25^\circ\text{C}$ na presença de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} , (A) $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de oxalato e (B) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de citrato. O diagrama de especiação foi obtido pelo software MINEQL⁺.



Fonte: Adaptado de CLARIZIA et al., 2017

Os policarboxilatos e aminopolicarboxilatos são os principais ligantes que formam complexos estáveis com o Fe^{3+} , esses ligantes absorvem melhor a radiação UV-Vis quando comparado com os aquo-complexos (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006;

MIRALLES-CUEVAS et al., 2014). Dessa forma, a absorção da radiação UV-Vis acarreta na fotoredução do complexo orgânico, através do fenômeno da TCLM¹¹, o qual consiste na promoção de um elétron do orbital centrado no ligante para o orbital centrado do metal, sendo que implicará na redução do Fe³⁺ a Fe²⁺ e oxidação do ligante L para L[•] (KUMA; NAKABAYASHI; MATSUNAGA, 1995). Esse fenômeno também ocorre nos aquo-complexos de Fe³⁺ do processo foto-Fenton clássico (Eq. 22¹²).

Os agentes complexantes não são facilmente encontrados nos resíduos domésticos e industriais. Assim, é necessário sua adição para melhorar o desempenho do processo foto-Fenton modificado, durante o tratamento de efluentes (KLAMERTH et al., 2013). Como os agentes complexantes são espécies xenobióticos¹³, deverão ser avaliadas, primeiramente, algumas propriedades intrínsecas, tais como biodegradabilidade e ecotoxicidade, antes da execução do tratamento foto-Fenton modificado, pois é essencial a seleção de um ligante ambientalmente sustentável (CLARIZIA et al., 2017).

Todavia, os ligantes do processo foto-Fenton podem sofrer incompleta oxidação nas ETE (CLARIZIA et al., 2017). Assim, é fundamental escolher agentes complexantes com boa biodegradabilidade e baixa toxicidade. Outro aspecto relevante é que altas concentrações dos ligantes, presentes em efluentes ou águas superficiais, facilitam a remoção de metais pesados presentes em lodos ou sedimentos (CLARIZIA et al., 2017). Vale ressaltar que a presença de agentes complexantes em águas superficiais não ocasiona toxicidade aguda para diversas formas de vida (NOWACK, 2008). Contudo, há pouco conhecimento sobre os efeitos da toxicidade crônica desses complexos na literatura (CLARIZIA et al., 2017). No geral, a finalidade ambiental dos ligantes depende de alguns parâmetros físico-químicos do ambiente e dos agentes complexantes, tais como: especiação química, interação com os metais, dureza da água e pH (KNEPPER, 2003). Portanto, é essencial a escolha de agentes complexantes não recalcitrantes e com baixa toxicidade aos organismos aquáticos para o tratamento foto-Fenton.

Por outro lado, a inserção de agentes complexantes danosos ao meio ambiente não condiz com as diretrizes de tratamento dos contaminantes orgânicos. Como por exemplo, o ligante ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), que apresenta baixa biodegradabilidade e recalcitrância no ambiente aquático, contribui para a fenômeno da eutrofização pela presença de nitrogênio em sua estrutura (TANDY et al., 2004; CLARIZIA et al., 2017). Vale salientar

¹¹ TCLM - Transferência de Carga do Ligante para o Metal – pág. 47

¹² Eq. 22 – pág. 37

¹³ Xenobióticos - São compostos químicos estranhos a um organismo ou sistema biológico. Podem ser encontrados num organismo, mas não são normalmente produzidos ou esperados existirem nesse organismo.

que o agente complexante ácido nitrilotriacético (NTA) apresenta efeitos tóxicos, quando sua concentração é igual ou superior à concentração do íon metálico bivalente (ANDERSON; BISHOP; CAMPBELL, 1985; CLARIZIA et al., 2017). Para o complexo ácido etilenodiamina-N,N'-disuccínico (EDDS), na presença de Cu, Ni, Co e Hg o complexo se torna recalcitrante e não biodegradável (CLARIZIA et al., 2017).

É importante destacar que os ácidos orgânicos naturais com baixa massa molar, tais como os agentes complexantes oxalato e citrato, apresentam boa biodegradabilidade e são atóxicos para os organismos aquático (CLARIZIA et al., 2017). Além disso, esses dois ligantes são os mais utilizados pela comunidade científica, sendo constatada por Clarizia e colaboradores (2017) em diversos artigos científicos da área pesquisado: Oxalato (39%), Citrato (22%), EDDS (17%), EDTA (11%), NTA (7%) e entre outros (4%).

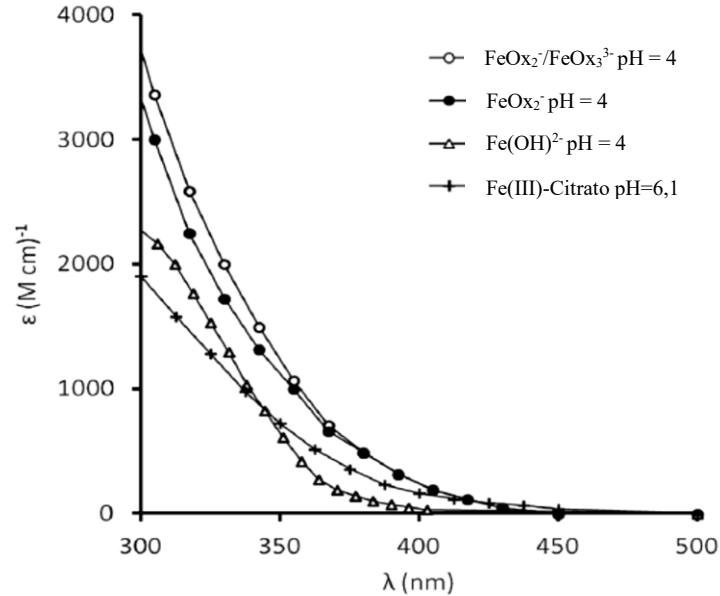
2.5.1 Oxalato

Em regra geral, cada complexo possui comportamento diferente na absorção da luz. Esse comportamento é observado na Figura 9, a qual apresenta uma relação dos espectros de absorção em função do comprimento de onda, para os seguintes complexos: $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{III})$ -Oxalato e $\text{Fe}(\text{III})$ -Citrato (CLARIZIA et al., 2017). O gráfico mostra que o $\text{Fe}(\text{III})$ -Oxalato e $\text{Fe}(\text{III})$ -Citrato podem absorver a luz mais intensamente que $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, e a absorção pode ser estendida para região do visível, na faixa de 400 a 440 nm (CLARIZIA et al., 2017). Logo, o complexo $\text{Fe}(\text{III})$ -ligante pode ser empregado no processo foto-Fenton utilizando radiação solar.

A capacidade do ligante em complexar preferencialmente o Fe^{3+} , previne a precipitação do Fe^{3+} em hidróxido de ferro nas condições próximas ao pH neutro. No entanto, a absorção somente da radiação UV-Vis pelos complexos de $\text{Fe}(\text{III})$ não garante degradação eficiente do contaminante orgânico, pois essa eficiência está associada também à decomposição fotolítica desse complexos (CLARIZIA et al., 2017). Logo, sem o processo da decomposição fotolítica do complexo, não haverá liberação de ferro ao sistema para a reação Fenton e produção de radicais $\cdot\text{OH}$. Dessa forma, o complexo se torna inativo e ineficiente para a degradação do contaminante orgânico. Portanto, a decomposição fotolítica do complexo forma os radicais $\text{L}\cdot$ (Eq. 49¹⁴), que promovem reações em cadeia no próprio complexo e no contaminante orgânico, exemplificadas pelas reações com o oxalato (Eq. 50 e 51) (CLARIZIA et al., 2017).

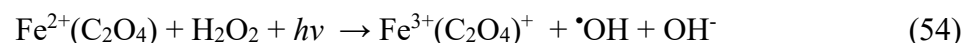
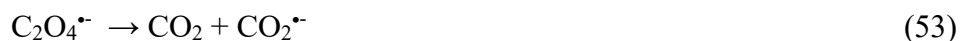
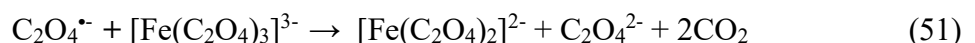
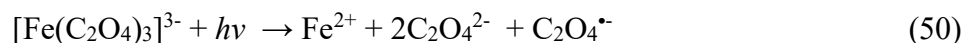
¹⁴ Eq. 49 – pág. 49

Figura 9 - Coeficiente de absorção molar das espécies quelantes (○) $\text{FeOx}_2^-/\text{FeOx}_3^{3-}$ para $\text{Fe(III):Oxalato} = 1:12$ em $\text{pH} = 4$ (ZUO, 1992), (●) FeOx_2^- para $\text{Fe(III):Oxalato} = 1:3$ em $\text{pH} = 4$ (ZUO, 1992), (Δ) Fe(OH)^{2+} em $\text{pH} = 4$ (FAUST; HOIGNE, 1990) e (+) Fe(III)-Citrato para $\text{Fe(III):Citrato} = 1:1$ em $\text{pH} = 6,1$ (SERAGHNI et al., 2012)

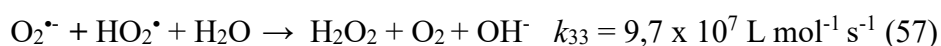


Fonte: Adaptado de CLARIZIA et al., 2017

O ferrioxalato de potássio (FeOx) é um dos complexos preferencialmente escolhido no processo foto-Fenton modificado, pois esse complexo é fotolisado facilmente dentro da faixa de 200 a 500 nm, produzindo o Fe^{2+} e CO_2 em meio ácido - Eq. 50 a 53 (NOGUEIRA et al., 2007, CLARIZIA et al., 2017). Além disso, o oxalato de ferro (II) pode reagir com peróxido de hidrogênio na presença da radiação UV-Vis, e conseqüentemente, produzir radicais $\cdot\text{OH}$, em condições ácidas ou neutras - Eq. 54 (NOGUEIRA et al., 2007; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Portanto, o FeOx normalmente apresenta melhores resultados de mineralização quando comparado com o Fe^{2+} livre sob a radiação solar, pois esse complexo absorve melhor a radiação UV-Vis (maior coeficiente de absorção molar – ϵ) quando comparado com o aquo-complexo Fe(OH)^{2+} (Fig. 9). Somado a isso, o complexo FeOx aproveita melhor a radiação visível ($\lambda > 400$ nm), bem abundante no espectro solar - Fig. 9.

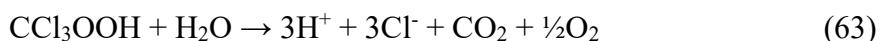
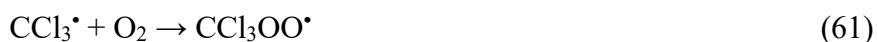
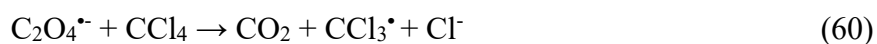


As equações propostas também mostram a participação do oxigênio e do radical hidroperoxila, na formação do radical ânion superóxido (Eq. 52, 55 e 56) e peróxido de hidrogênio (Eq. 56 e 57), essenciais para a degradação do contaminante orgânico. Assim, a presença do oxigênio na reação facilita a degradação do contaminante (HUANG et al., 2012), pois promove a formação do radical ânion superóxido e hidroperoxila (Eq. 52 e 15¹⁵), sendo que esse radicais facilitam a redução do Fe³⁺ a Fe²⁺, em pH neutro, essencial para a reação de Fenton - Equações 54, 58 e 59 (CLARIZIA et al., 2017).



Alguns contaminantes aromáticos, durante a degradação fotoquímica, podem produzir intermediários que competem pela radiação UV-Vis com o processo foto-Fenton clássico, em relação a foto-redução dos íons Fe³⁺ a Fe²⁺ (Eq. 22¹⁶) (NOGUEIRA et al., 2007). Por outro lado, a presença de FeOx dificulta a absorção da radiação UV-Vis pelos intermediários, sendo uma vantagem do processo foto-Fenton modificado em relação ao tratamento foto-Fenton clássico (NOGUEIRA et al., 2007)

A fotólise do FeOx gera os radicais C₂O₄^{•-} (Eq. 50), sendo esse radical capaz de promover reações de redução dos percloroalcanos recalcitrantes (Eq. 60). Dessa forma, os radicais de percloroalcanos são completamente mineralizados pelo processo foto-Fenton modificado (Eq. 61 a 63) (NOGUEIRA et al., 2007).



A Tabela 3 mostra os valores do rendimento quântico da fotólise do bis e tris(oxalato)ferrato (III) para produção de Fe²⁺, em três diferentes comprimentos de onda.

¹⁵ Eq. 15 – pág. 36

¹⁶ Eq. 22 – pág. 37

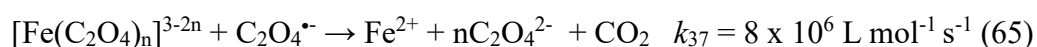
Weller e colaboradores (2013), verificaram que o complexo FeOx_2^- apresenta um rendimento quântico maior do que FeOx_3^- , em todos os comprimentos de onda, logo o complexo FeOx_2^- é a espécie mais fotoativa na produção de radicais hidroxila.

Tabela 3 - Rendimento quântico do bis- e tris-(oxalato)ferrato (III) em diferentes comprimentos de onda

Espécies	313 nm	366 nm	436 nm
$[\text{Fe}(\text{Ox})_2]^-$	$\geq 1,23$	1,17	1,4
$[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$	0,12	0,91	1,0

Fonte: Adaptado de WELLER; HORN; HERRMANN, 2013

Esses mesmos autores verificaram a relação entre o rendimento quântico dessas espécies e as reações secundárias, ou seja, as reações entre o radical carbóxilo e o complexo de FeOx (Eq. 64 e 65), sendo essas reações dependentes da concentração inicial de Fe^{3+} e da intensidade da radiação (WELLER; HORN; HERRMANN, 2013; CLARIZIA et al., 2017).

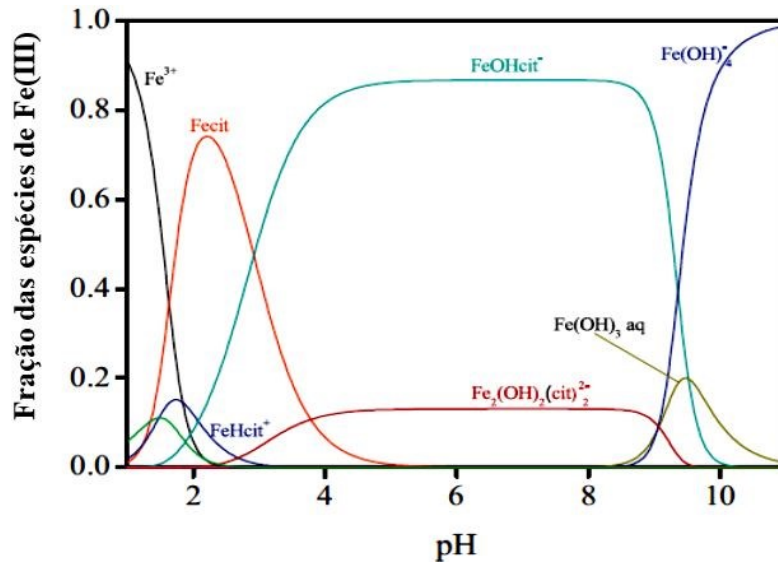


2.5.2 Citrato

As espécies de Fe(III)-Citrato presentes no sistema podem variar dependendo da proporção do Fe^{3+} /Citrato em diferentes pH (CHEN et al., 2011; CLARIZIA et al., 2017). A literatura mostra que as principais espécies de Fe(III)-Citrato são: FeCit , FeHCit^+ , FeOHCit^- e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{Cit})_2^{2-}$ (CHEN et al., 2011). A Figura 10 ilustra a fração das espécies de Fe(III)-Citrato no meio reacional em relação ao pH, baseados no programa Medusa Soft¹⁷. Assim, em pH baixo entre 2,0 e 3,0, FeCit é a espécie predominante, porém com a elevação do pH para 4,0, as espécies de FeOHCit^- e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{Cit})_2^{2-}$ são as principais espécies dominantes do meio reacional.

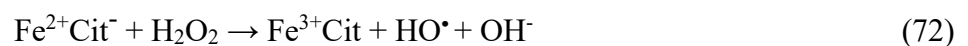
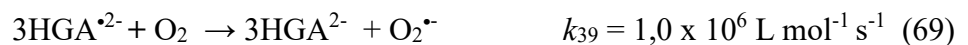
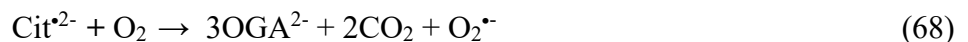
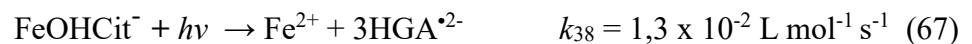
¹⁷ Medusa Soft: Software utilizado para construir diagrama do equilíbrio químico das espécies, em função do pH.

Figura 10 - A fração das espécies de Fe^{3+} baseados nas constantes de estabilidade de Fe(III)-citrato e Fe(III)-hidroxo em função de pH ($[\text{Fe}^{3+}]_0/[\text{Cit}]_0 = 10/150$, dados de constantes de estabilidades do programa Medusa Soft, formação do precipitado foi omitido)



Fonte: Adaptado de CHEN et al., 2011

As equações de 66 a 72 mostram as principais reações fotoquímicas do FeCit e FeOHCit^- na formação do radical $\cdot\text{OH}$, sendo que o HGA^{2-} referente ao radical 3-hidroxi-glutarato e o OGA^{2-} referente ao ânion 3-oxo-glutarato (CHEN et al., 2011; ZHOU et al., 2014; RUALES-LONFAT et al., 2016).



Conforme a Equação 66 e a Figura 10, o complexo de FeCit sofre o processo de TCLM¹⁸ na formação de Fe^{2+} e $\text{Cit}^{\cdot 2-}$, no pH entre 2,0 a 4,0 (CHEN et al., 2011). Na presença de oxigênio com $\text{Cit}^{\cdot 2-}$ ou $\text{HGA}^{\cdot 2-}$ é formado o radical $\text{O}_2^{\cdot -}$ (Eq. 68 e 69), e como consequência, promove a produção do peróxido de hidrogênio (Eq. 70) reagente essencial

¹⁸ TCLM - Transferência de Carga do Ligante para o Metal – pág. 47

para o processo Fenton - Eq. 9¹⁹ (CHEN et al., 2011). Além disso, a espécie FeOHCit^- possui apreciável fotoreatividade da mesma forma que o FeCit , sendo que tal espécie facilita a geração da espécie radicalar $\text{O}_2^{\cdot-}$, pelo fenômeno do TCLM na presença da radiação - Eq. 67 e 69 (CHEN et al., 2011). Assim, a espécie $\text{O}_2^{\cdot-}$ é mais favorável em produzir H_2O_2 em comparação com HO_2^{\cdot} - Eq. 70 e 71 (JEONG; YOON, 2005). O pKa do equilíbrio $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ é 4,8 - Eq. 55²⁰ (CLARIZIA et al., 2017). Assim, em $\text{pH} > 6,8$ a espécie predominante é o $\text{O}_2^{\cdot-}$ com 99% dessa espécie no meio reacional (CHEN et al., 2011). Portanto, para maiores valores de pH, acima de 6,8, a espécie o $\text{O}_2^{\cdot-}$ contribui majoritariamente na produção do H_2O_2 (CHEN et al., 2011). Por outro lado, os complexos do Fe(II)-Citrato na presença de H_2O_2 (Eq. 72) apresentam bons resultados de mineralização, próximo à neutralidade, devido à extensão na região do visível desse complexo sob condições solares (Fig. 9²¹).

Ou e colaboradores (2008) investigaram a fotodegradação da atrazina na presença do Fe^{3+} e citrato utilizando a lâmpada de xenônio, como fonte energética, na faixa de pH entre 3,5 a 8,6. Dessa forma, verificaram que altas concentrações do citrato favoreceram o aumento na cinética de degradação do contaminante, pois os complexos de Fe(III)-Citrato são capazes de absorver a radiação visível e, como consequência, passam por processos fotolíticos que reduzem o Fe^{3+} a Fe^{2+} . A Tabela 4 apresenta o rendimento quântico da formação do Fe^{2+} em relação à fotólise do complexo Fe(III)-Citrato em diferentes pHs e comprimentos de onda.

Tabela 4 - Rendimento quântico da formação de Fe^{2+} dos complexos do Fe(III)-Citrato em diferentes pHs e comprimentos de onda

pH	Razão entre Citrato:Fe(III)	366 nm	436 nm
2,7	5	0,28	-
2,9	167	0,17	-
3,5	10	-	0,23
4,0	1	-	0,28
4,0	5	0,45	-
4,0	5	-	0,28
4,0	10	-	0,24
5,0	1	-	0,25
6,0	1	-	0,21

Fonte: Adaptado de CLARIZIA et al., 2017

¹⁹ Eq. 9 – pág. 35

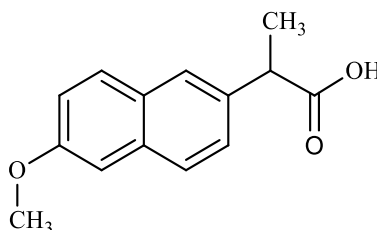
²⁰ Eq. 55 – pág. 53

²¹ Fig. 9 – pág. 52

2.6 Genfibrozila, Hidroclorotiazida e Naproxeno

O naproxeno - NAP (Fig. 11) é classificado como um anti-inflamatório não-esteróide (AINE). Essa classe de fármacos é derivada dos ácidos carboxílicos e atua na inibição da síntese das prostaglandinas, pelas enzimas ciclo-oxigenase, responsáveis pela sinalização por infecção entre as células do tecido humano (DERLE; GUJAR; SAGAR, 2006). Os AINE estão entre os medicamentos mais utilizados pelos humanos em todo o mundo. Dentre eles, o NAP apresenta grande interesse dos pesquisadores devido ao seu amplo consumo mundial, suas propriedades físico-químicas e toxicológicas (SINGH et al., 2014). Em relação ao consumo mundial de fármacos, com ou sem prescrição médica, aproximadamente 90% desse consumo pertencem ao grupo dos AINE (CROUSE; GHOSHDASTIDAR; TONG, 2012). Schonova e colaboradores (2017) verificaram que o fármaco naproxeno pode afetar negativamente o estágio da vida inicial das carpas-comuns (*Cyprinus carpio*), em termos da mortalidade, incubação, desenvolvimento, morfologia e causar estresse oxidativo, no qual dificulta na produção de peixe e no rendimento líquido da pesca. Além disso, o CBEO²² do naproxeno foi de 10 µg/L para essa espécie de peixe.

Figura 11 - Fórmula estrutural do NAP ($C_{14}H_{14}O_3 = 230 \text{ g mol}^{-1}$)

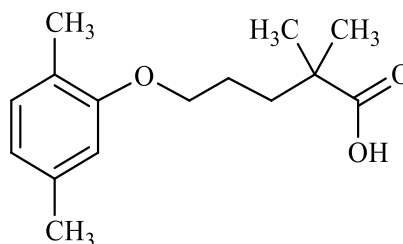


Fonte: O Autor.

O genfibrozila – GEN (Fig. 12) é considerado um regulador lipídico da classe dos fibratos. Os derivados dos ácidos fibrícos (fibratos) são uma classe de medicamentos que atuam na redução da produção de VLDL no fígado (partículas carregadoras de triglicerídeos na circulação sanguínea) e na diminuição dos níveis de triglicerídeos no sangue (ISIDORI et al., 2007). A maioria dos fibratos administrados são absorvidos (90%) e excretados de forma inalterada. Alguns exemplos de fibratos prescritos na Europa e nos Estados Unidos incluem genfibrozila, fenofibrato, bezafibrato e ácido clofibríco (ISIDORI et al., 2007). Barreto e colaboradores (2017) comprovaram que o genfibrozila apresenta efeitos genotóxicos para o peixe conhecida como dourada (*Sparus aurata*), em concentrações a partir de 1,5 µg L⁻¹.

²² CBEO - Concentração com Baixo Efeito Observado – pág. 25

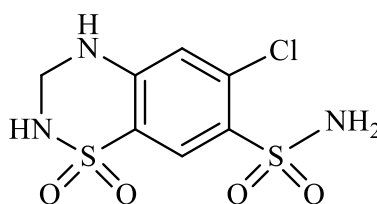
Figura 12 - Fórmula estrutural do GEN ($C_{15}H_{22}O_3 = 250 \text{ g mol}^{-1}$)



Fonte: O Autor.

A hidroclorotiazida - HCTZ (Fig. 13) é um diurético da classe das tiazidas, o qual é utilizado no tratamento de edema sintomático, hipertensão, insuficiência cardíaca congestiva, diabetes insípido²³ e diferentes formas de disfunção hepática e renal, como acidose renal tubular, prevenção de pedras nos rins, dentre outros (GILMAN, 2006; DE OLIVEIRA; YOSHIDA; DA SILVA, 2014). Esse fármaco atua na inibição da capacidade dos rins de reter água, porém é um diurético poupador de cálcio, pois ajuda na eliminação do excesso de água, mas retém cálcio (ALGHAMDI, 2014). Através dessa inibição, há uma redução do volume de água no sangue, diminuindo o fluxo de sangue para o coração, e assim favorecendo a diminuição da pressão sanguínea, e por outros mecanismos, acredita-se na diminuição da resistência periférica vascular do coração (ALGHAMDI, 2014). Alguns diuréticos como a hidroclorotiazida e a furosemida são amplamente consumidos em várias regiões do mundo. Além disso, esses dois medicamentos são excretados em torno de 90 a 95% de forma inalterada (CALAMARI et al., 2003; CASTIGLIONI et al., 2005).

Figura 13 - Fórmula estrutural do HCTZ ($C_7H_8ClN_3O_4S_2 = 297 \text{ g mol}^{-1}$)



Fonte: O Autor.

Trabalhos da literatura mostram que esses fármacos estão presentes na Espanha, Portugal, Brasil, Chile, Itália, Alemanha, Suécia, Eslovênia, Irlanda, Estados Unidos da

²³ Diabetes insípido - Consiste em um distúrbio de controle da água no organismo, no qual os rins não conseguem reter adequadamente a água que é filtrada. Como consequência, o paciente passa a apresentar um aumento no volume de urina, que ultrapassa facilmente os 3 litros por dia.

América, México e Malásia em diferentes sistemas aquáticos tais como: águas de rio, águas residuais, efluentes de ETE e efluentes hospitalares, como demonstrado na Tabela 5.

A literatura apresenta somente seis trabalhos relacionados com a degradação desses fármacos pelo processo foto-Fenton homogêneo (BENITEZ et al., 2009; BENITEZ et al., 2011; LI et al., 2012; GIMENO et al., 2016) e pelo processo Fenton, em meio neutro (ESTRADA-ARRIAGA et al., 2016; DULOVA; KATTEL; TRAPIDO, 2017).

Benitez e colaboradores (2009) avaliaram a degradação do NAP ($C_0 = 2,5 \text{ mg L}^{-1}$) em água desionizada pelo processo foto-Fenton clássico, no reator artificial por lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão (com emissão da radiação em 254 nm), e a partir desse processo foi possível remover 93% do NAP após 5 min de reação.

Em outro artigo, Benitez e colaboradores (2011) verificaram a cinética de degradação de uma mistura de 4 fármacos (amoxicilina, naproxeno, metoprolol e fenacetina) com concentração inicial de $1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para cada fármaco, pelo processo foto-Fenton clássico em diferentes matrizes aquosas (água desionizada, superficial, subterrânea e efluente de ETE). Nesse trabalho foi constatado que a cinética de degradação do NAP ($C_0 = 0,25 \text{ mg L}^{-1}$) segue pseudo-primeira ordem, com $k = 0,068, 0,034 \text{ e } 0,099 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, para água desionizada, superficial e subterrânea. Além disso, foi constatado que o NAP é o segundo composto com a maior cinética de degradação em relação aos outros fármacos (amoxicilina > naproxeno > metoprolol > fenacetina), para todas as matrizes aquosas avaliadas.

Li e colaboradores (2012) avaliaram a degradação dos fármacos NAP e GEN ($C_0 = 1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para cada fármaco) em água desionizada pelo processo foto-Fenton clássico no reator artificial. Nesse tratamento foi possível alcançar degradações de: 92% para o NAP após 8 min. e 78% para GEN após 60 min.

Gimeno e colaboradores (2016) estudaram a degradação do fármaco HCTZ ($C_0 = 200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) em efluente de ETE por diversos processos de oxidação avançada, tais como: TiO_2/O_2 , TiO_2/O_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_3$, $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$ e ozonização, utilizando um reator coletor parabólico composto (CPC) com radiação solar. Esses autores notaram que os experimentos com TiO_2/O_2 , TiO_2/O_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_3$, $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$ e ozonização alcançaram degradação do HCTZ em: 61%, 80%, 86%, 96%, 86%, 100% e 100%, respectivamente, após 300 minutos (para TiO_2/O_2 , TiO_2/O_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_3$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$) e 15 minutos (somente para ozonização).

Tabela 5 - Ocorrência do GEN, HCTZ e NAP em matrizes ambientais.

Compostos	Concentração Média (ng L ⁻¹)	Matrizes/Países	Referência
GEN	140	Efluentes de ETE/Brasil	STUMPF et al., 1999
	840-4760	Efluentes de ETE/Suécia	BENDZ et al., 2005
	2000-5900	Efluentes/Espanha	RADJENOVIC; PETROVIC; BARCELO, 2009
	< 1-5100	Efluentes de ETE/EUA	PAL et al., 2010
	0-135,2	Água de rio/EUA	PAL et al., 2010
	2-29	Efluentes de ETE/Europa	PAL et al., 2010
	0,3-146	Água de rio/Europa	PAL et al., 2010
	3,9-17	Efluentes de ETE/Ásia	PAL et al., 2010
	1,8-9,1	Água de rio/Ásia	PAL et al., 2010
	845	Efluentes de ETE/Espanha	ROSAL et al., 2010
	3621	Água de rio/Espanha	VALCARCEL et al., 2011
	11	Efluentes de ETE/Irlanda	CAHILL et al., 2012
	130	Efluentes/EUA	YU et al., 2012
	65	Água de rio/Itália	PATROLECCO et al., 2013
	242	Efluentes de ETE/Itália	PATROLECCO et al., 2013
	9,0	Água de rio/Brasil	RODRIGUES et al., 2014
	77	Água de rio/Espanha	CARMONA; ANDREU; PICO, 2014
	460	Efluentes de ETE/Espanha	CARMONA; ANDREU; PICO, 2014
	0,7-38,5	Efluentes de ETE/Portugal	PEREIRA et al., 2015
5,8	Efluentes de ETE/México	ESTRADA-ARRIAGA et al., 2016	
HCTZ	598	Água de rio/Itália	CASTIGLIONI et al., 2005
	2300-4800	Efluentes/Espanha	RADJENOVIC; PETROVIC; BARCELO, 2009
	2514	Efluentes de ETE/Espanha	ROSAL et al., 2010
	6680	Água de rio/Espanha	VALCARCEL et al., 2011
	8732	Efluentes de ETE/Espanha	BUENO et al., 2012
	6805	Água de rio/Espanha	BUENO et al., 2012
	12	Efluentes de ETE /Irlanda	CAHILL et al., 2012
	130	Efluentes de ETE/EUA	YU et al., 2012
	38	Efluentes de ETE/Malásia	AL-QAIM et al., 2014
	46	Efluente Hospitalar/Malásia	AL-QAIM et al., 2014
	82	Influente Hospitalar/Malásia	AL-QAIM et al., 2014
	91	Efluentes de ETE/México	ESTRADA-ARRIAGA et al., 2016
	NAP	50	Água de rio/Brasil
160		Efluentes de ETE /Brasil	STUMPF et al., 1999
37-39		Água de rio/EUA	BOYD et al., 2003
17-80		Água de rio/Eslovênia	KOSJEK; HEATH; KRBAVCIC, 2005
130-670		Efluentes/Espanha	RADJENOVIC; PETROVIC; BARCELO, 2009
450-1840		Efluentes de ETE/Europa	PAL et al., 2010
923		Efluentes de ETE/Espanha	ROSAL et al., 2010
31-7960		Efluentes de ETE/Portugal	SANTOS et al., 2010
1368-1533		Efluentes de ETE/Alemanha	SCHRODER; GEBHARDT; THEVIS, 2010
1299		Água de rio/Espanha	VALCARCEL et al., 2011
5433		Efluentes de ETE/Espanha	BUENO et al., 2012
270		Efluentes/EUA	YU et al., 2012
1234		Águas residuais/Chile	ASCAR et al., 2013
526		Efluentes de ETE/Itália	PATROLECCO et al., 2013
5,6		Água de rio/Brasil	RODRIGUES et al., 2014
102	Efluentes de ETE/Espanha	CARMONA; ANDREU; PICO, 2014	
390,2	Água de rio/Brasil	CAMPANHA et al., 2015	
119	Efluentes de ETE/México	ESTRADA-ARRIAGA et al., 2016	

GEN – Genfibrozila, HCTZ – Hidroclorotiazida e NAP - Naproxeno

Fonte: O Autor.

Estrada-Arriaga e colaboradores (2016) observaram a presença dos fármacos NAP ($C_0 = 119 \text{ ng L}^{-1}$), HCTZ ($C_0 = 91 \text{ ng L}^{-1}$) e GEN ($C_0 = 5,75 \text{ ng L}^{-1}$) no efluente tratado de ETE, e avaliariam a degradação desses fármacos nesse efluente pelo processo Fenton, com sais ferrosos, em pH neutro. Esse processo alcançou completa degradação dos 3 fármacos, porém com a utilização de altas concentrações de ferro (30 mg L^{-1}) e H_2O_2 (25 mg L^{-1}).

Dulova e colaboradores (2017) estudaram a degradação do fármaco NAP ($C_0 = 19 \text{ mg L}^{-1}$) pelo processo Fenton modificado utilizando os oxidantes $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e H_2O_2 e o quelante ácido cítrico (AC), em pH 7,0. Esses autores observaram que as condições experimentais ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}/\text{AC}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{AC}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}/\text{AC}$) alcançaram completa degradação do fármaco em pH 7,0, após 60, 45 e 60 min, respectivamente. No entanto, o tempo tratamento para completa degradação do NAP poderia ser reduzido, se fosse utilizada a radiação solar ou artificial no tratamento do fármaco.

Em relação a outros processos de oxidação avançada (POA), na literatura há alguns trabalhos relacionados com a degradação desses fármacos, tais como: ozonização convencional (GIMENO et al., 2016; BOURGIN et al., 2017), ozonização com H_2O_2 (BOURGIN et al., 2017), fotocatalise heterogênea com TiO_2 (GIMENO et al., 2016; ALVAREZ-CORENA; BERGENDAHL; HART, 2016; STRBAC et al., 2018), fotocatalise heterogênea com ZnO (STRBAC et al., 2018), foto-Fenton heterogêneo (GIMENO et al., 2016), bio-eletro-Fenton (NADAIS et al., 2018), ClO^- com radiação UV (KONG et al., 2018) e H_2O_2 com radiação UV (KONG et al., 2018; SHU et al., 2013).

Shu e colaboradores (2013) avaliaram a cinética e a eficiência de degradação do NAP e GEN com concentração de 20 mg L^{-1} para cada fármaco, pelo processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em um reator artificial por lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão. Nesse trabalho foi verificado que a cinética de degradação do NAP e GEN segue pseudo-primeira ordem, com $k = 0,44$ e $0,53 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Além disso, a eficiência de degradação para 90% de remoção do NAP e GEN foi alcançado com dose UV de 1,74 e 2,11 J cm^{-2} , respectivamente, com concentração de H_2O_2 de 25 mg L^{-1} .

Alvarez-Corena e colaboradores (2016) verificaram a cinética e a eficiência de degradação da mistura de 5 contaminantes em água desionizada (1,4-dioxano, n-nitrosodimetilamina, fosfato de tris-2-cloroetilo, genfibrozila e 17β -estradiol) com concentração de 2 mg L^{-1} para cada fármaco, pelo processo de TiO_2/UV em um reator artificial por lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão, potência de 100 W. Nesse trabalho foi constatado que a cinética de degradação do GEN segue primeira ordem, com $k = 0,840 \text{ min}^{-1}$ e eficiência de degradação de 95% após 5 min de tratamento. Além disso, foi

observado que o GEN é o primeiro composto com a maior cinética de degradação em relação aos outros contaminantes (genfibrozila > 17 β -estradiol > n-nitrosodimetilamina > 1,4-dioxano > fosfato de tris-2-cloroetilo).

Bourgin e colaboradores (2017) avaliaram a degradação do HCTZ ($C_0 = 1,0 \mu\text{g L}^{-1}$) em água superficial (Lago Zurich) pelo processo convencional de ozonização e processo de oxidação avançada $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, no reator de ozonização de 4 câmaras. Portanto, os dois processos alcançaram remoções acima de 99%, independentemente do pH na faixa de 6,5 a 8,5.

Kong e colaboradores (2018) observaram a cinética de degradação do GEN ($C_0 = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$) em água desionizada, pelos processos ClO^-/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em um reator artificial por lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão (potência de 10 W e fluxo fotônico de $0,43 \mu\text{Einstein s}^{-1}$). Nesse trabalho foi verificado que a cinética de degradação do GEN segue primeira ordem para os processos ClO^-/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, com $k = 0,32$ e $0,06 \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Strbac e colaboradores (2018) estudaram a cinética e eficiência de degradação do NAP ($C_0 = 4,5 \text{ mg L}^{-1}$) em água desionizada, pelos processos ZnO/UV e TiO_2/UV em um reator artificial por lâmpadas de mercúrio de alta pressão (potência de 125 W e com emissão máxima em 366 nm). Nesse trabalho foi observado que a cinética de degradação do NAP segue primeira ordem para os processos ZnO/UV e TiO_2/UV , com $k = 0,011$ e $0,006 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Além disso, os processos de ZnO/UV e TiO_2/UV possibilitaram remoções de 100% do NAP após 10 min e 60 min, respectivamente.

Nadais e colaboradores (2018) avaliaram a eficiência de degradação de 4 anti-inflamatórios não esteroidais (cetoprofeno, diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno) em água desionizada e efluente de ETE, pelo processo bio-eleto-Fenton com voltagem aplicada de 0,5 V. Nesse trabalho foi observado que a eficiência de degradação do NAP foi de 75% em 5 horas de tratamento, mas essa eficiência reduziu para 60% em efluente de ETE após o mesmo tempo.

Neste contexto, pode ser observado que há poucos trabalhos relacionados com a degradação desses fármacos pelos processos Fenton e foto-Fenton, bem como na aplicação real para o tratamento simultâneo desses fármacos em diferentes matrizes aquosas, além da realização do tratamento em pH próximo das condições ambientais, entre 5,0 e 8,0. Além disso, nada é conhecido sobre a evolução da toxicidade durante o tratamento simultâneo desses três fármacos.

Portanto, foi avaliada a degradação simultânea em baixas concentrações dos fármacos GEN ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$), HCTZ ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) e NAP ($0,9 \text{ mg L}^{-1}$) em água desionizada pelos processos foto-Fenton clássico em pH 2,7 e modificado nos pH 2,7, 5,0 e 7,0. Posteriormente, foi selecionado o melhor processo foto-Fenton para o tratamento desses fármacos, em pH próximo à neutralidade, sendo avaliado a toxicidade aguda para *Vibrio fischeri*. Finalmente, foi abordado o tratamento desses fármacos em água superficial - rio, pelo processo foto-Fenton em pH próximo a neutralidade, pois é fundamental avaliar o tratamento em uma situação próximo da realidade, no qual esse fármaco poderá estar presente nessa matriz aquosa.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Avaliar a degradação simultânea dos fármacos hidroclorotiazida, genfibrozila e naproxeno pelo processo foto-Fenton clássico e modificado ($\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$, $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ e $\text{FeCit}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$) utilizando radiação artificial, em água desionizada e de rio.

3.2 Específicos

- ✓ Estudar a influência dos parâmetros operacionais (concentração de Fe^{2+} , H_2O_2 , tipo do catalisador e pH) do processo foto-Fenton e determinar as melhores condições experimentais para a degradação simultânea dos compostos-alvo, em água desionizada;
- ✓ Observar a evolução da toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* durante a degradação dos fármacos em água desionizada, utilizando as melhores condições experimentais do processo foto-Fenton, sob radiação artificial;
- ✓ Pesquisar a influência dos parâmetros operacionais (concentração de Fe^{2+} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) do processo foto-Fenton modificado e determinar as melhores condições experimentais para a degradação simultânea dos compostos-alvo, numa matriz ambiental real - água de rio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

- ✓ Padrões de Genfibrozila, Hidroclorotiazida e Naproxeno, com pureza superior a 99% (Sigma-Aldrich).
- ✓ Metanol grau CLAE-UV (J. T. Baker) utilizado nas análises de CLAE.
- ✓ Acetonitrila grau CLAE-UV (J. T. Baker) utilizado nas análises de CLUE-EM.
- ✓ Ácido fórmico (Synth) para preparo da fase móvel com 0,1% (v/v) em água desionizada, utilizado nas análises de CLAE.
- ✓ Ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Dinâmica) para preparo da solução-controle do pH, com concentração de 3, 1, 0,1 e 0,01 mol L^{-1} , e na proporção de 1:17 (v/v) para as análises de peróxido de hidrogênio.
- ✓ Hidróxido de sódio (NaOH) (Synth) para preparo da solução-controle do pH, com concentração de 3, 1, 0,1 e 0,01 mol L^{-1} .
- ✓ Sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Synth) para preparo de solução-estoque 72 mmol L^{-1} (referente a 4,0 g L^{-1} de Fe^{2+}), sendo essa solução preparada, diariamente, em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 .
- ✓ Nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Synth) para preparo da solução-estoque 72 mmol L^{-1} (referente a 4,0 g L^{-1} de Fe^{3+}).
- ✓ Citrato de amônio e ferro (III) – FeCit ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{FeNO}_7$) (Vetec) com teor de ferro em 17%, para preparo da solução-estoque 89 mmol L^{-1} (referente a 4,0 g L^{-1} de Fe^{3+}).
- ✓ Ferrioxalato de potássio – FeOx ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sintetizado e purificado como descrito no **Apêndice A** (HATCHARD; PARKER, 1956), para preparo da solução-estoque 72 mmol L^{-1} (referente a 4,0 g L^{-1} de Fe^{3+}).
- ✓ Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) – 30% (m/v) (Synth) para preparo da solução-estoque 118 mmol L^{-1} .
- ✓ Sulfito de sódio (Na_2SO_3) (Synth) para preparo da solução-estoque 1,0 mol L^{-1} .
- ✓ Catalase obtida do fígado bovino (Sigma-Aldrich), liofilizada em pó com 2000 a 5000 unidades/mg de proteína, para preparo da solução-estoque 2,0 g L^{-1} em pH 7,0.
- ✓ Membrana de mistura de ésteres com poros de 0,45 μm (Química Moderna).
- ✓ 1,10 - fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Synth) para preparo da solução-estoque 5,0 mmol L^{-1} , utilizado nas análises de ferro.
- ✓ Cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) (Êxodo) para preparo da solução-estoque 1,4 mol L^{-1} , utilizado nas análises de ferro.

- ✓ Acetato de sódio (CH_3COONa) (Panreac) para preparo da solução-estoque $1,2 \text{ mol L}^{-1}$, utilizado nas análises de ferro.
- ✓ Oxalato titânio de potássio dihidratado ($\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich) para preparo da solução-estoque 141 mmol L^{-1} , utilizado nas análises de peróxido de hidrogênio.
- ✓ Ácido clorídrico (HCl) – 37% (m/v) (Panreac) para preparo da solução-controle do pH, com concentração de 0,1 e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, utilizado nas análises de toxicidade para *Vibrio fischeri*.
- ✓ Cloreto de sódio (NaCl) (Isofar) para preparo da solução salina 2% (m/v), utilizado nas análises de toxicidade para *Vibrio fischeri*.
- ✓ Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (Vetec) para preparo da solução-estoque 143 mmol L^{-1} (referente a $14,89 \text{ g L}^{-1}$ de Cr^{6+}), utilizado nas análises de toxicidade para *Vibrio fischeri*.
- ✓ Ampolas contendo formulação liofilizada de biomassa bacteriana de *Vibrio fischeri* – NRRL-B-11177 (Biolux® Lyo-5), utilizado nas análises de toxicidade.
- ✓ Tampão de reativação da bactéria *Vibrio fischeri* (Biolux), utilizado nas análises de toxicidade.

Em todos os experimentos foram utilizados reagentes de grau analítico e soluções preparadas com água desionizada.

4.2 Equipamentos

- ✓ Cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu, LC-6AD) equipado com injetor automático (Shimadzu, SIL-10AF), detector UV-Vis com arranjo de 512 diodos (Shimadzu, SPD-M20A), forno (Shimadzu, CTO-20A), bombas (Shimadzu, LC-6AD) e coluna analítica C₁₈ de fase reversa (Phenomenex, tamanho de partícula 5 µm e dimensão 250 x 4,60 mm) como fase estacionária.
- ✓ Cromatografo líquido de ultra eficiência (Agilent Infinity 1290, CLUE) acoplado a espectrômetro de massa triplo quadrupolo com interface de ionização por eletrospray (Agilent 6460, QQQ) e coluna analítica C₁₈ de fase reversa (Agilent Poroshell EC-C18, tamanho de partícula 2,7 µm e dimensão 50 x 2,1 mm) como fase estacionária.
- ✓ Espectrofotômetro UV-Vis de feixe duplo (Shimadzu, UV-1800).
- ✓ Balança analítica com precisão mínima de ± 0,001 g (Shimadzu, AUY 220).
- ✓ Chapa de aquecimento com controle de temperatura (IKA®, ETS D5)
- ✓ pHmetro (Bel Engeneering).
- ✓ Estufa (Tecnal, TE-396/1).
- ✓ Incubadora térmica com controle de temperatura a 15°C (EasyCool® H32), utilizado nas análises de toxicidade para *Vibrio fischeri*.
- ✓ Luminômetro portátil (BioFix® Lumi-10), utilizado nas análises de toxicidade para *Vibrio fischeri*.
- ✓ Radiômetro (Solar Light®, PMA 2100) equipado com um detector de radiação UVA (320-400 nm);

4.3 Experimentos de fotodegradação

4.3.1 Preparo dos fármacos para a fotodegradação

Considerando a concentração típica dos fármacos nos efluentes de ETE na faixa de $0,001-9 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 5²⁴), para esse trabalho foi estabelecido valores de concentrações com duas ordens de grandeza acima das concentrações desses efluentes ($450 \pm 50 \mu\text{g L}^{-1}$ GEN, $1000 \pm 200 \mu\text{g L}^{-1}$ HCTZ e $850 \pm 50 \mu\text{g L}^{-1}$ NAP, equivalente a $1,8 \pm 0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ GEN, $3,4 \pm 0,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ HCTZ e $3,7 \pm 0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ NAP). Essa escolha pode ser explicada, pela: (i) concentração suficientemente alta para a caracterização da degradação utilizando técnicas analíticas convencionais, tais como cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), pela injeção direta das amostras (sem a etapa de pré-concentração utilizando a extração da fase sólida) e (ii) concentração suficientemente baixa para simular uma condição real.

Dessa forma, a mistura ou a solução isolada dos fármacos NAP, GEN e HCTZ foi preparada com o pH ajustado, previamente, para 2,7; 5,0 ou 7,0. Posteriormente, a mistura ou solução isolada desses fármacos foi mantida sob aquecimento (a 30°C) e agitação (300 rpm) constante por 15 h, com apoio de uma chapa de aquecimento com controle de temperatura (IKA®, ETS D5). No dia seguinte, a solução foi filtrada com membrana de mistura de ésteres, com poros de $0,45 \mu\text{m}$ (Química Moderna), para a retirada de partículas de fármacos não solubilizados. Portanto, a mistura de fármacos preparada foi utilizada nos experimentos de fotodegradação.

4.3.2 Coleta da água superficial para simulação da contaminação ambiental

As amostras da água superficial - rio, denominada na ETA como água bruta, foram coletadas antes do início do tratamento químico da água, tais como: correção do pH, adição de coagulantes, cloração e fluoretação. Dessa forma, as amostras foram coletadas do Rio Ribeirão Bom Jardim, no ponto de amostragem da água bruta da ETA Bom Jardim (Uberlândia – MG), conforme a Figura 14 (DMAE, 2017). As amostras foram coletadas em seis recipientes de plástico, com capacidade de 5 L, no período de agosto de 2017. Após essa coleta, as amostras foram condicionadas sob refrigeração a 4°C até a realização dos experimentos de fotodegradação. Os parâmetros físico-químicos referentes à caracterização da água superficial estão apresentados no tópico Caracterização da água superficial e efluente de ETE (RESULTADOS E DISCUSSÃO).

²⁴ Tabela 5 – pág. 60

Figura 14 - Ponto de amostragem da água bruta da ETA Bom Jardim.

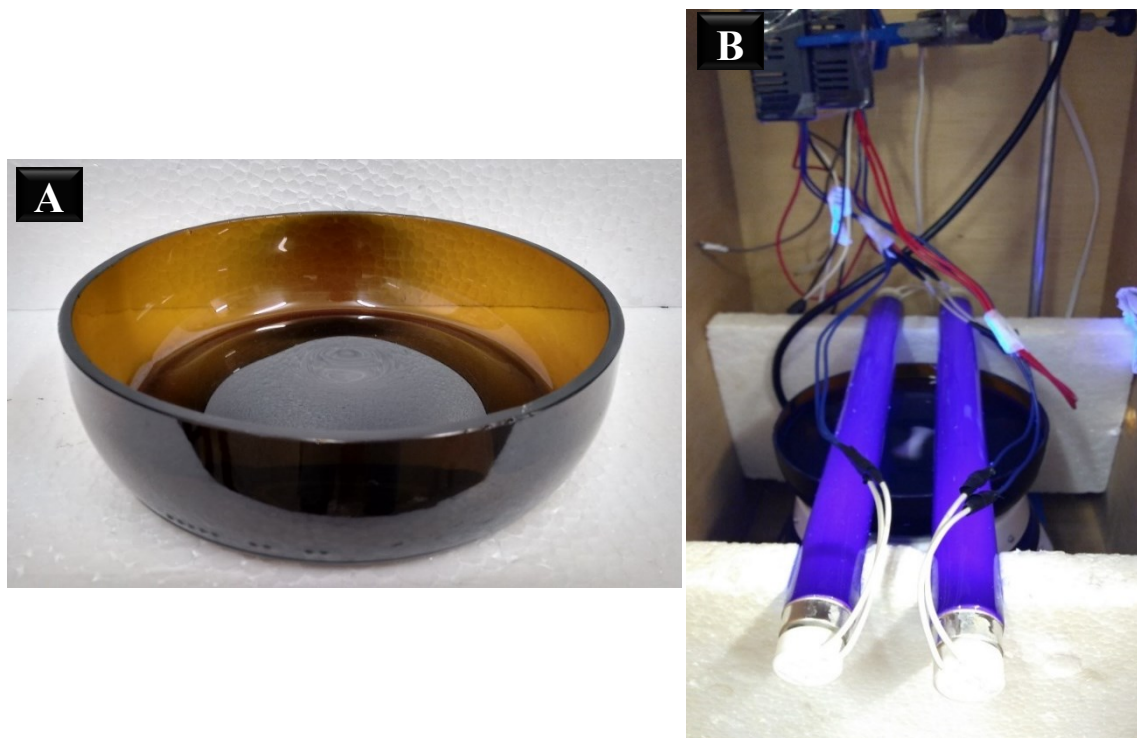


Fonte: O Autor.

4.3.3 Experimentos com radiação artificial

Os experimentos foto-Fenton foram feitos, em escala laboratorial, utilizando 500 mL da mistura dos fármacos, sob agitação magnética (350 rpm) e temperatura ambiente de 25 ± 1 °C. Essa mistura foi irradiada com duas lâmpadas de luz negra de 8 W, com emissão máxima na faixa de 350-400 nm e fluxo fotônico de $2,5 \times 10^{-5}$ einstein s^{-1} determinado por actinometria com FeOx (KUHN; BRASLAVSKY; SCHMIDT, 2004; BOTTREL, 2012; DA COSTA, 2017), posicionada em paralelo (separada a uma distância de 3,5 cm) e a 1 cm do topo do frasco âmbar de 4,3 cm de profundidade por 15,5 cm de diâmetro, com volume de 600 mL e área superficial de 188,7 cm², conforme a Figura 15. Este frasco foi preenchido com a solução do fármaco isolado ou contendo a mistura deles, até a altura de 3,8 cm. A irradiância na região do UVA (320-400 nm) foi medida utilizando um radiômetro (Solar Light®, PMA 2100), com o sensor posicionado no mesmo ângulo de incidência de radiação e a 1 cm da lâmpada, no interior do reator, com irradiância média de 30 W m⁻².

Figura 15 - Fotos do (A) reator âmbar e (B) sistema contendo o reator e as duas lâmpadas de luz negra (8W) utilizadas durante os experimentos de fotodegradação com radiação artificial.



Fonte: O Autor.

No reator com radiação artificial foram feitos nove estudos empregando o processo foto-Fenton para a degradação da mistura de fármacos:

(i) influência da concentração de Fe^{2+} (na faixa de 0,25 a 2,0 mg L^{-1} , equivalente a 4,5 e 36 $\mu\text{mol L}^{-1}$, utilizando sulfato ferroso como fonte de ferro) na degradação simultânea dos fármacos. Este experimento foi feito em pH inicial 2,7, e concentração de H_2O_2 inicial de 1,0 mg L^{-1} ;

(ii) influência da concentração do H_2O_2 (variando de 1,0 a 4,0 mg L^{-1} , ou entre 29 e 118 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em pH inicial 2,7, utilizando a melhor concentração de Fe^{2+} , definida na primeira condição experimental. Os níveis de ferro e H_2O_2 utilizados nesse estudo foram definidos com base em trabalhos da literatura (HOMEM; ALVES; SANTOS, 2010; DE LUCA et al., 2013; SOUZA et al., 2014);

(iii) comparação entre a degradação isolada de cada fármaco em relação à mistura dos fármacos, utilizando as concentrações iniciais de Fe^{2+} (1,0 mg L^{-1} ou 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e H_2O_2 (2,0 mg L^{-1} ou 59 $\mu\text{mol L}^{-1}$) definidas nas duas etapas anteriores, com o pH inicial 2,7;

(iv) degradação simultânea com concentração equimolar dos fármacos (2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$), utilizando as mesmas condições de Fe^{2+} , H_2O_2 e pH definidas na etapa anterior;

- (v) influência da fonte de ferro na degradação simultânea dos fármacos, utilizando as concentrações iniciais de ferro ($18 \mu\text{mol L}^{-1}$, equivalente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$) e H_2O_2 ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ou $59 \mu\text{mol L}^{-1}$) em pH inicial 2,7. Estes experimentos foram conduzidos por quatro tipos de fonte de ferro distintas: Fe^{2+} (derivado do sulfato ferroso), Fe^{3+} (derivado do nitrato férrico) e os complexos de ferro – FeOx e FeCit;
- (vi) influência do pH (2,7, 5,0 e 7,0) na degradação simultânea dos fármacos, utilizando o H_2O_2 ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ou $59 \mu\text{mol L}^{-1}$) e os complexos FeOx e FeCit ($18 \mu\text{mol L}^{-1}$, equivalente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$);
- (vii) avaliação da toxicidade durante a degradação simultânea dos fármacos pelo processo foto-Fenton modificado, utilizando o complexo FeOx ($18 \mu\text{mol L}^{-1}$, equivalente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$), H_2O_2 ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ou $59 \mu\text{mol L}^{-1}$) e pH inicial 5,0;
- (viii) efeito da concentração de Fe^{3+} (na faixa de $1,0$ a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, equivalente a 18 e $90 \mu\text{mol L}^{-1}$, utilizando FeOx como fonte de ferro) na degradação simultânea dos fármacos. Estes experimentos foram feitos na concentração inicial de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 e pH natural 6,7 da água superficial – rio;
- (ix) influência da $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ na proporção de 1:3, 1:6, 1:9 e 1:12 em relação ao $\text{Fe}^{3+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ para processo foto-Fenton modificado com FeOx. Estes experimentos foram feitos na concentração inicial de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 , $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} e pH natural 6,7 da água superficial - rio.

Os experimentos controle (hidrólise, fotólise, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fe^{2+}/UV , Fe^{3+}/UV , FeOx/UV, FeCit/UV, Fenton clássico, Fenton modificado e Fenton-like) foram feitos em água desionizada e superficial, para verificar a contribuição de cada variável na degradação simultânea dos fármacos e realizar uma comparação com o processo foto-Fenton clássico e modificado. Estes experimentos foram conduzidos em pH inicial 2,7 (em água desionizada) da seguinte forma:

- (i) influência somente da água na mistura dos fármacos – hidrólise;
- (ii) efeito da radiação artificial na degradação simultânea dos fármacos –fotólise;
- (iii) influência somente das espécies de ferro na presença da radiação artificial para a degradação dos fármacos, com concentrações iniciais de ferro ($18 \mu\text{mol L}^{-1}$, equivalente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$) - Fe^{3+}/UV , Fe^{2+}/UV , FeOx/UV e FeCit/UV;
- (iv) processo Fenton para a degradação da mistura dos fármacos, com concentrações iniciais de ferro ($18 \mu\text{mol L}^{-1}$, equivalente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$) e H_2O_2 ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ou $59 \mu\text{mol L}^{-1}$) - Fenton clássico, Fenton modificado e Fenton-like.

Em água superficial, os experimentos controle foram conduzidos em pH inicial 6,7 da seguinte forma:

- (i) efeito da radiação artificial na degradação simultânea dos fármacos –fotólise;
- (ii) efeito somente do H_2O_2 na presença da radiação artificial ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) para a degradação dos fármacos, com concentração inicial de H_2O_2 ($118 \mu\text{mol L}^{-1}$, equivalente a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$);
- (iii) influência somente do FeOx na presença da radiação artificial (FeOx/UV) para a degradação dos fármacos, com concentrações inicial de ferro ($54 \mu\text{mol L}^{-1}$, equivalente a $3,0 \text{ mg L}^{-1}$);
- (iv) processo Fenton modificado para a degradação da mistura dos fármacos, com concentrações inicial de ferro ($54 \mu\text{mol L}^{-1}$, equivalente a $3,0 \text{ mg L}^{-1}$) e H_2O_2 ($118 \mu\text{mol L}^{-1}$, equivalente a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$).

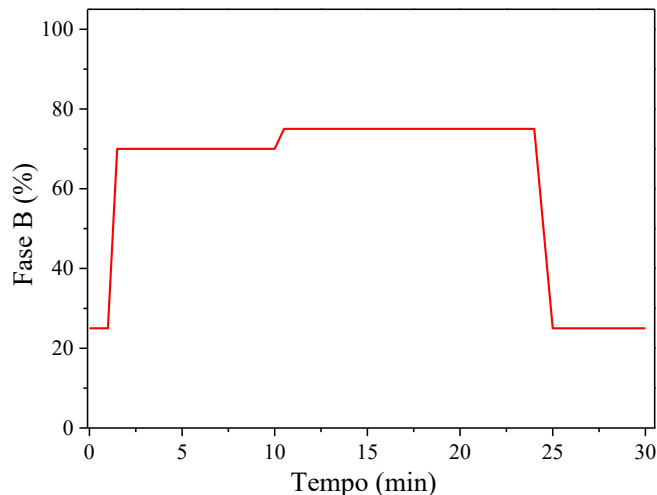
Depois da amostragem e antes de todas as análises, um excesso de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ da solução de Na_2SO_3 foi adicionado na amostra, exceto para os experimentos de toxicidade, análise de H_2O_2 , Fe^{2+} e ferro total dissolvido. Essa adição foi efetuada para garantir a remoção do H_2O_2 residual e interromper a reação Fenton. Além disso, todas as amostras foram filtradas com membrana de mistura de ésteres, com poros de $0,45 \mu\text{m}$, para as análises subsequentes no CLAE. Na avaliação da toxicidade aguda para *V. fischeri*, o pH das amostras foram ajustados entre 6 e 8, com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, seguida da adição de $150 \mu\text{L}$ da solução aquosa de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ de catalase bovina, sob agitação constante da amostra por 30 segundos. Esse procedimento foi efetuatedo para remover o H_2O_2 da amostra e interromper a reação Fenton.

4.3.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A concentração dos fármacos HCTZ, NAP e GEN foi monitorada durante os experimentos foto-Fenton e controle, através de um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu, LC-6AD), equipado com detector UV-Vis com arranjo de diodos (Shimadzu, SPD-M20A) e uma coluna C_{18} fase reversa (Phenomenex, $5 \mu\text{m}$, $250 \times 4,60 \text{ mm}$) como fase estacionária. A fase móvel do cromatógrafo foi composta pela mistura de 0,1% de ácido fórmico em água desionizada Mili-Q (fase A) e metanol de grau CLAE (fase B), com a programação de eluição gradiente descrita na Figura 16. Essa programação foi efetuada com

fluxo de 1 mL min^{-1} e injeção da amostra de $20 \text{ }\mu\text{L}$. A detecção foi realizada nos comprimentos de onda 227, 271 e 231 nm para GEN, HCTZ e NAP, respectivamente.

Figura 16 - Programação de eluição da fase móvel pelo canal B para CLAE

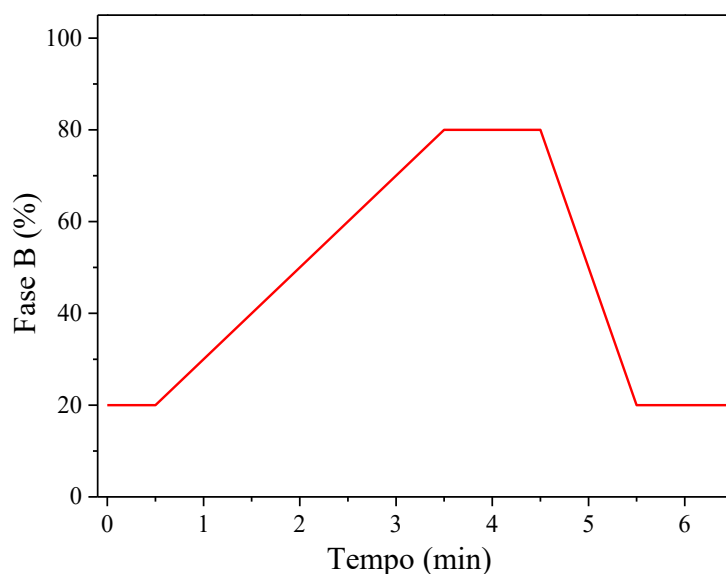


Fonte: O Autor.

4.3.5 Espectrometria de massa (EM)

A verificação da complexação dos fármacos com os íons férricos ou ferrosos foi avaliada por um cromatógrafo líquido de ultra eficiência (Agilent Infinity 1290, CLUE) acoplado a espectrômetro de massa triplo quadrupolo, com interface de ionização por eletrospray – no modo de ionização positivo e negativo (Agilent 6460, QQQ) e coluna analítica C_{18} de fase reversa (Agilent Poroshell EC- C_{18} , $2,7 \text{ }\mu\text{m}$, $50 \times 2,1 \text{ mm}$) como fase estacionária.

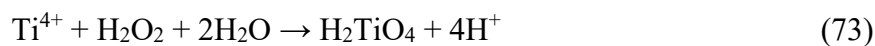
A fase móvel do cromatógrafo foi composta por água desionizada Mili-Q (fase A) e acetronitrila de grau CLAE (fase B) com vazão de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ e volume de injeção de $5 \text{ }\mu\text{L}$. A programação de eluição por gradiente do cromatógrafo está detalhado na Figura 17. O sistema cromatografia líquida de ultra eficiência (CLUE) acoplado com o espectrômetro de massa (EM) foi operado nas seguintes condições: fluxo de gás de bainha 12 L min^{-1} com temperatura de 350°C , vazão do gás de secante 8 L min^{-1} com temperatura de 325°C , nebulizador em 30 psi, capilar do eletrospray com 3,0 kV (modo positivo) e -3,5 kV (modo negativo), e voltagem do bico em 500V.

Figura 17 - Programação de eluição da fase móvel pelo canal B para CLUE-EM

Fonte: O Autor.

4.3.6 Peróxido de hidrogênio

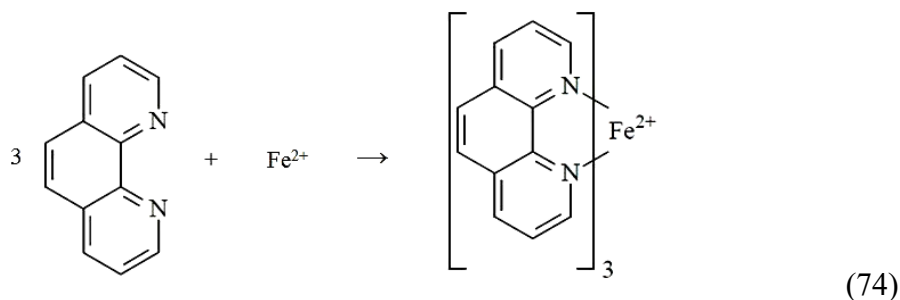
O consumo de H_2O_2 foi monitorado por método colorimétrico (**Apêndice B**) baseado na reação do H_2O_2 com oxalato de titânio para formar o complexo ácido pertitânico (Eq. 73) sob condições ácidas (BRANDHUBER; KORSHIN, 2009; USP TECHNOLOGIES, 2017), com o uso de um espectrofotômetro de feixe duplo (Shimadzu, UV-1800). O complexo ácido pertitânico apresenta coloração amarelada, com absorvância máxima em 400 nm. O melhor desempenho é observado com a utilização do oxalato titânio de potássio dihidratado ($\text{K}_2\text{TiO}[\text{C}_2\text{O}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (WANGER; RUSK, 1984). As concentrações de H_2O_2 foi determinada a partir de uma curva analítica de calibração utilizando soluções H_2O_2 na faixa de 0,1 a 10 mg L^{-1} (USP TECHNOLOGIES, 2017).



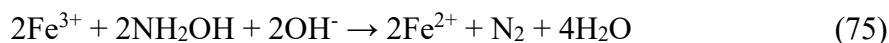
4.3.7 Ferro

O monitoramento da concentração de ferro total e Fe^{2+} dissolvido durante os experimentos foto-Fenton, foi feito pela metodologia espectrofotométrica (**Apêndice C**) utilizando um espectrofotômetro UV-Vis de feixe duplo (Shimadzu, UV-1800). A determinação do Fe^{2+} dissolvido consiste na geração da ferroína de cor vermelho ($[\text{Fe}(1,10\text{-fenantrolina})_3]^{2+}$), obtida pela complexação dos íons Fe^{2+} e 1,10-fenantrolina (Eq. 74), com o

absorção máxima no comprimento de onda em 510 nm (CLESCERI; GREENBERG; EATON, 2005).



A formação desse complexo só ocorre se o ferro presente na amostra estiver no estado ferroso. Assim, para a determinação do ferro total dissolvido (correspondente aos íons férricos e ferrosos) foi adicionado hidroxilamina para ocasionar redução total do Fe^{3+} a Fe^{2+} (Eq. 75). As concentrações de ferro total e Fe^{2+} foram determinadas a partir de uma curva analítica de calibração utilizando soluções Fe^{2+} na faixa de 0,2 a 10,1 mg L^{-1} (CLESCERI; GREENBERG; EATON, 2005).



4.3.8 *Vibrio fischeri*

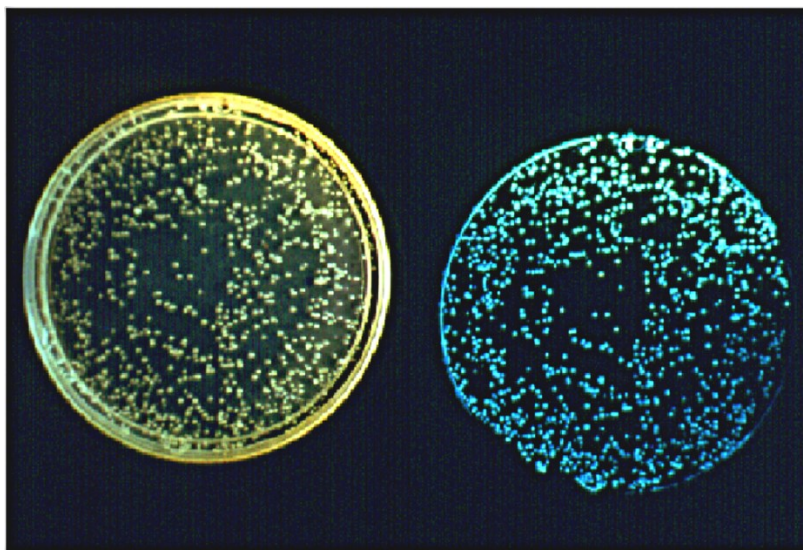
A avaliação da toxicidade durante o processo de fotodegradação dos fármacos é bastante relevante, pois a mineralização incompleta dos fármacos pode levar à formação de compostos químicos adicionais tóxicos (CATALA et al., 2015). Dessa forma, as análises de toxicidade foram efetuadas com a bactéria *Vibrio fischeri*, na avaliação da ecotoxicidade para os fármacos NAP, GEN e HCTZ e seus produtos de degradação, gerados pelo processo foto-Fenton.

As bactérias *Vibrio fischeri* são gram-negativas, anaeróbias facultativas, bioluminescentes e da família *Vibrionaceae*, conforme a Figura 18 (MENDONÇA et al., 2005). Essas bactérias possuem bioluminescência, a qual é ativada pela enzima luciferase que utiliza a flavina reduzida (aldeído de cadeia longa) e o oxigênio na geração da luz. Dessa forma, a emissão de luz está associada ao transporte de elétrons no interior da bactéria, resultando em várias reações bioquímicas na produção da energia luminosa, conforme a Figura 18 (BORRELY, 2001; COSTA et al., 2008). Assim, a presença de compostos tóxicos a

Vibrio Fischeri acarreta na inibição das enzimas luciferase do processo bioquímico, conseqüentemente, haverá diminuição na emissão da luz pela bactéria *Vibrio Fischeri*.

A avaliação da toxicidade aguda (**Apêndice D**) foi medida pela emissão da luminescência para bactéria *Vibrio Fischeri*, após 30 min de exposição das amostras, antes e após o tratamento foto-Fenton, em comparação com o controle (solução salina 2% m/v de NaCl), conforme a norma da ABNT NBR 15411-3 (ABNT, 2012). A solução de Cr^{6+} ($13,4 \text{ mg L}^{-1}$) foi utilizada como referência para toxicidade, compreendida no intervalo de 20 a 80% de inibição (ABNT, 2012).

Figura 18 - Colônias de *Vibrio fischeri* em uma placa da ágar sob luz normal (esquerda) e no escuro (direita), demonstrando a bioluminescência



Fonte: National Science Foundation, 2017.

O monitoramento da toxicidade foi realizado pela estação de trabalho EasyTox® ET-400 (Figura 19), composto por um luminômetro (BioFix® Lumi-10) e por módulo de incubação térmica (EasyCool® H32) com temperatura controlada a 15°C. Os ensaios de toxicidade foram realizados com uma ampola contendo a bactéria *Vibrio fischeri* liofilizada (Biolux® Lyo-5), tampão de reativação para bactéria (Biolux) e as amostras com salinidade ajustada a 2% m/v de NaCl.

Figura 19 - Estação de trabalho EasyTox® ET-400 composta por um módulo de incubação térmica (à esquerda) e um luminômetro (à direita)



Fonte: O Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

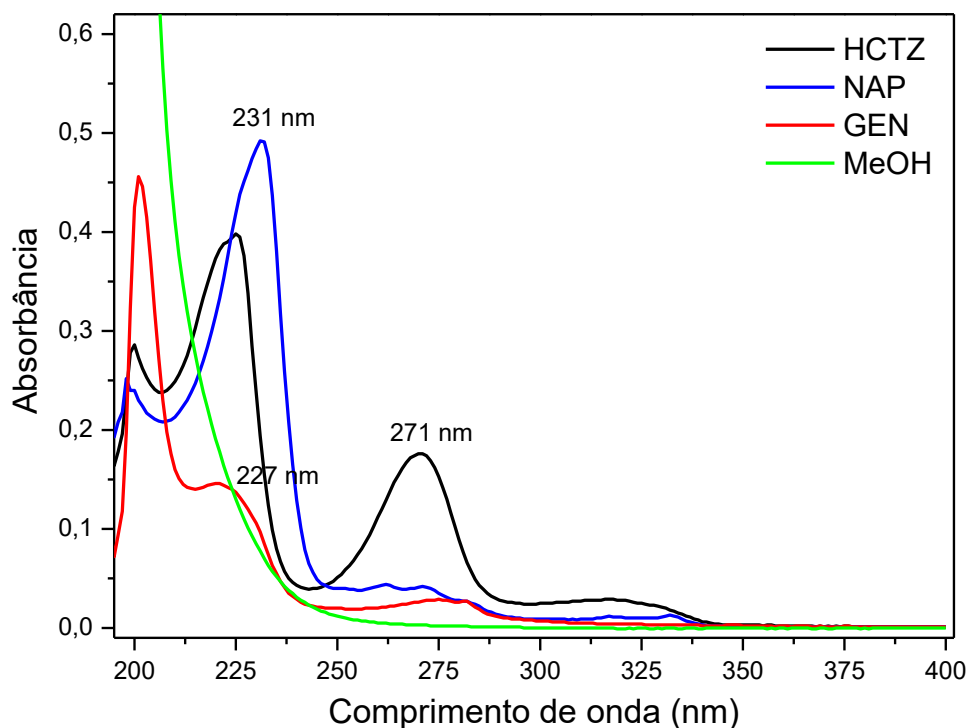
5.1 Experimentos foto-Fenton em água desionizada

5.1.1 Avaliação preliminar das características espectrofotométricas e do método analítico de determinação dos fármacos em água desionizada

A avaliação espectrofotométrica dos fármacos foi efetuada por espectros de absorção, na faixa de 190 a 400 nm, a partir da solução isolada de cada fármaco com concentração de 2 mg L⁻¹ em metanol (Figura 20). Dessa forma, os espectros foram feitos com o intuito de obter as bandas de absorção dos fármacos, para o monitoramento dos mesmos no cromatógrafo líquido.

O espectro de absorção do NAP apresentou uma única banda de absorção máxima em 231 nm (Figura 20), sendo esse comprimento de onda escolhido para o monitoramento no CLAE. Por outro lado, o fármaco HCTZ apresentou duas bandas de absorção máximas em 225 e 271 nm, sendo escolhida a banda em 271 nm para as análises no CLAE (Figura 20). Essa escolha está fundamentada na restrição devido à forte absorção do solvente metanol em comprimento de onda menor que 220 nm (Figura 20). O mesmo critério foi utilizado para o fármaco GEN, o qual também apresenta duas bandas de absorção máxima em 202 e 227 nm, optando-se por 227 nm (Figura 20).

Figura 20 - Espectros de absorção das soluções de 2 mg L⁻¹ do HCTZ, NAP e GEN preparados em solvente metanol

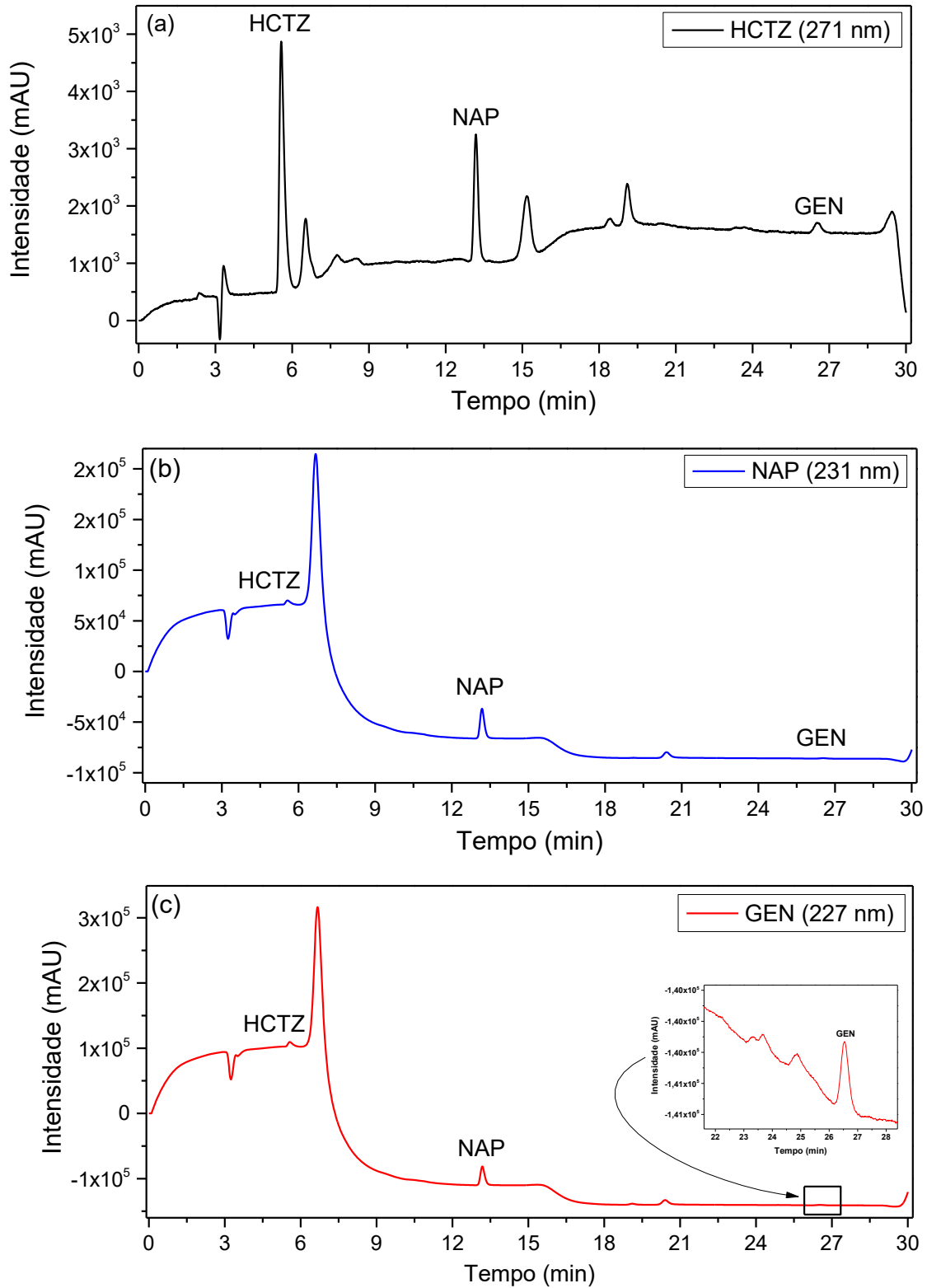


Fonte: O Autor.

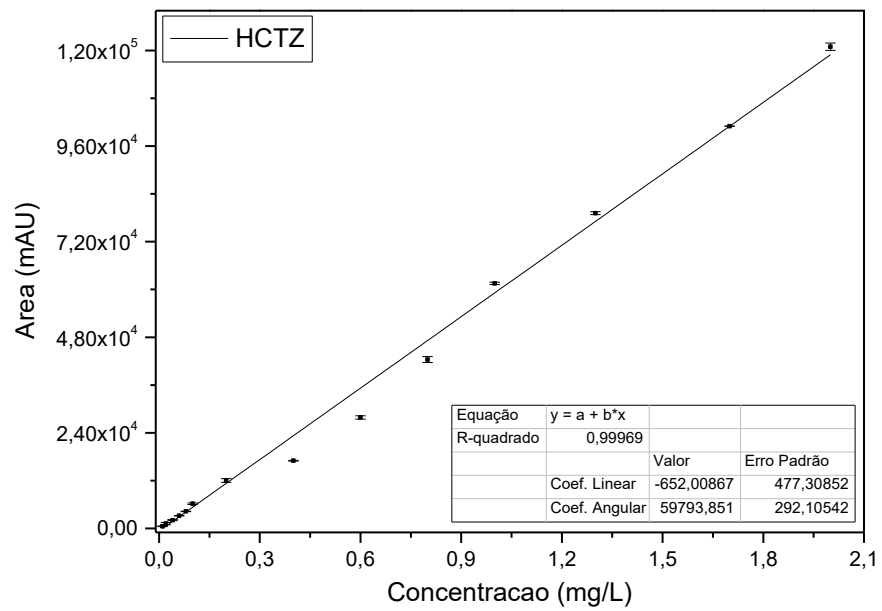
Nos comprimentos de onda escolhidos para cada fármaco, foi adaptado uma condição cromatográfica por gradiente, descrito na seção Cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE em MATERIAIS E MÉTODOS, baseado em trabalho da literatura (BUENO et al., 2012). Nessas condições cromatográficas, o tempo de retenção do HCTZ, NAP e GEN foram $5,7 \pm 0,1$ min, $13,3 \pm 0,1$ min e $26,8 \pm 0,2$ min, respectivamente, com tempo morto em 3,2 min (Figura 21). Portanto, o gradiente escolhido para condição cromatográfica garante separação eficiente dos fármacos, para determinação dos mesmos durante o processo de degradação foto-Fenton.

Após a determinação da condição cromatográfica, foram feitas curvas analíticas de calibração (Figura 22, 23 e 24), as quais foram construídas com intuito de quantificar e monitorar os fármacos durante o processo de fotodegradação. Dessa forma, a curva analítica foi construída a partir de 14 soluções dos fármacos com concentrações distintas e proporcionais em cada solução, na faixa de 2,0 a 0,01 mg L⁻¹, injetadas em triplicata no cromatógrafo líquido.

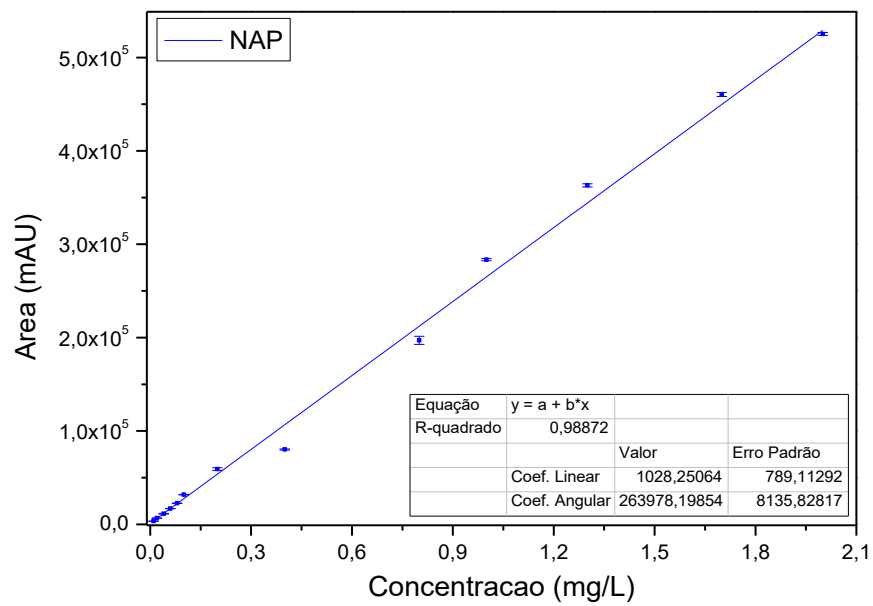
Figura 21 - Cromatogramas do CLAE referente a mistura dos fármacos (a) HCTZ em 271nm, (b) NAP em 231 nm e (c) GEN em 227 nm, presentes em água desionizada. Condição iniciais: [HCTZ] = 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, [NAP] = 3,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$, [GEN] = 2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e pH = 5,0



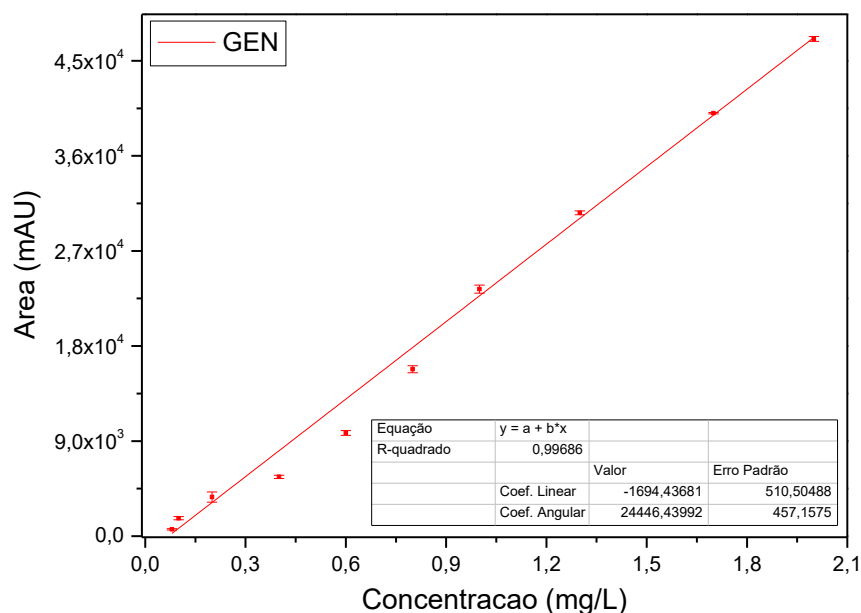
Fonte: O Autor.

Figura 22 - Curva analítica de calibração (área X concentração de HCTZ)

Fonte: O Autor.

Figura 23 - Curva analítica de calibração (área X concentração de NAP)

Fonte: O Autor.

Figura 24 - Curva analítica de calibração (área X concentração de GEN)

Fonte: O Autor.

Os limites de detecção (LD) dos fármacos foram encontrados a partir da menor concentração conhecida e detectável no cromatógrafo, no qual era possível distinguir entre ruído e o seu sinal analítico (RIBANI et al., 2004). Dessa forma, a partir da menor concentração foi possível calcular o LD (Eq. 76), baseado na norma orientativa do INMETRO - DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2011).

$$LD = \bar{X} + t_{(6,99\%)} \cdot s \quad (76)$$

Em que \bar{X} é a média dos valores dos brancos da amostra; $t_{(6,99\%)}$ é a distribuição de t de student, com 6 grau de liberdade e 99% de confiança e s é o desvio-padrão amostral da menor concentração detectável (INMETRO, 2011).

A norma do INMETRO recomenda no mínimo 7 replicatas, com $t_{(6,99\%)}$ unilateral de 3,143 (INMETRO, 2011). Portanto, com essa norma foi possível determinar o LD, a partir da média e o desvio padrão da menor concentração dos três fármacos (Tabela 6).

Tabela 6 - Valores da concentração referente à menor concentração de HCTZ, NAP e GEN detectado pelo CLAE, estimativa da concentração (\bar{X}) e do desvio-padrão (s) e valor tabelado de t de student unilateral (t) com 6 graus de liberdade e 99% de confiança

Fármacos	Concentrações (mg L ⁻¹)							Média	Desvio-padrão	t de student
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇			
HCTZ	0,012	0,009	0,011	0,010	0,011	0,010	0,009	0,010	0,0011	3,143
NAP	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,0005	3,143
GEN	0,034	0,031	0,032	0,036	0,032	0,033	0,030	0,033	0,0020	3,143

HCTZ – Hidroclorotiazida, NAP - Naproxeno e GEN – Genfibrozila

Fonte: O Autor.

$$LD = \bar{X} + t_{(6,99\%)} \cdot s$$

$$LD_{(HCTZ)} = 0,013 \text{ mg L}^{-1}; LD_{(NAP)} = 0,005 \text{ mg L}^{-1} \text{ e } LD_{(GEN)} = 0,04 \text{ mg L}^{-1}$$

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor concentração dos fármacos quantificada pela curva analítica de calibração, e corresponde a 3 vezes o LD encontrado pela técnica de sinal/ruído (RIBANI et al., 2004; INMETRO, 2011). Logo, o LQ dos fármacos NAP, HCTZ e GEN apresenta concentração de 0,02; 0,04 e 0,12 mg L⁻¹, respectivamente.

Portanto, com as informações obtidas a partir da curva de calibração e da menor concentração detectável no cromatógrafo, foi possível encontrar as seguintes figuras de mérito: LD, LQ, coeficiente de determinação (r^2) e faixa linear de trabalho (Tabela 7). Nessa tabela, pode ser observado que todas curvas de calibração são lineares, pois apresentam bons valores de r^2 próximo de 0,99.

Tabela 7 - Equações das curvas analíticas de calibração, faixas lineares de trabalho, coeficientes de determinação correlação (r^2), LD e LQ obtidos para o HCTZ, NAP e GEN

Composto	Curva analítica	Faixa linear (mg L ⁻¹)	R ²	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)
HCTZ	$Y = -652 + 5,98 \times 10^4 X$	0,04 - 2,0	0,99969	13	39
NAP	$Y = 1028 + 2,64 \times 10^5 X$	0,02 - 2,0	0,98872	5,0	15
GEN	$Y = -1694 + 2,44 \times 10^4 X$	0,12 - 2,0	0,99686	41	123

HCTZ – Hidroclorotiazida, NAP - Naproxeno e GEN – Genfibrozila

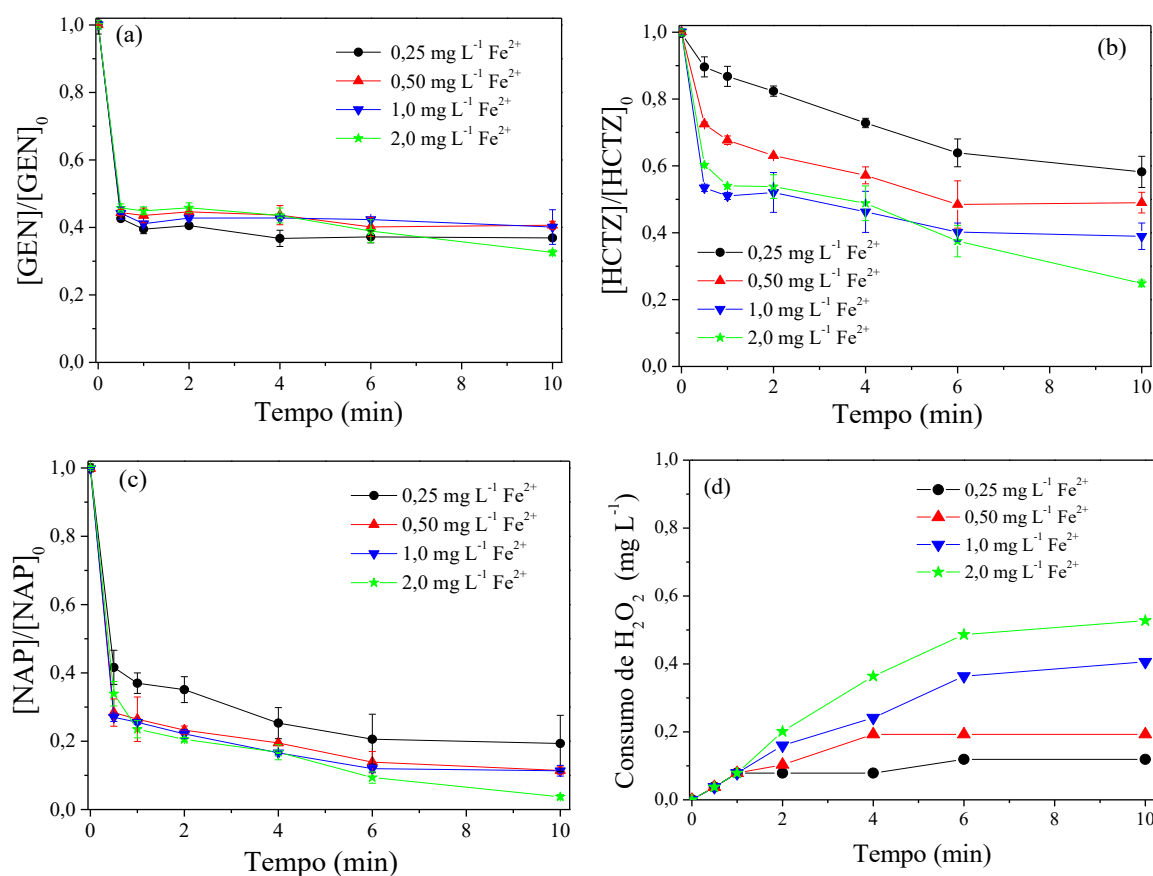
Fonte: O Autor.

5.1.2 Efeito da concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 na degradação simultânea dos fármacos pelo processo foto-Fenton clássico

A avaliação da concentração do Fe^{2+} e H_2O_2 é fundamental para alcançar um bom desempenho na degradação simultânea dos fármacos. Dessa forma, foi avaliada a influência da concentração de Fe^{2+} (0,25; 0,5; 1,0 e 2,0 mg L^{-1}) no processo foto-Fenton (Figura 25), na presença de uma concentração inicial de 1,0 mg L^{-1} de H_2O_2 e pH 2,7.

As análises desses gráficos mostram que a degradação do HCTZ e NAP (Figura 25b e 25c) sofre maior influência pela concentração do Fe^{2+} , do que a degradação do fármaco GEN (Figura 25a), para o qual após o rápido decaimento inicial do fármaco, a degradação permaneceu aproximadamente constante, independentemente da concentração de Fe^{2+} . Por outro lado, a degradação do composto HCTZ mostra ser mais sensível, em relação ao aumento da concentração do Fe^{2+} (Figura 25b), sendo obtida degradação máxima de 61% utilizando 1,0 mg L^{-1} de Fe^{2+} , após 10 min de reação. Além do mais, na condição de 1,0 mg L^{-1} de Fe^{2+} foram obtidas remoções de 89% e 60% para os fármacos NAP e GEN, ao final do processo de degradação. Os resultados do monitoramento do H_2O_2 (Figura 25d) mostram que o aumento da concentração de ferro acarreta maior consumo de H_2O_2 , sendo esse efeito mais pronunciado em 1,0 e 2,0 mg L^{-1} de Fe^{2+} . Além disso, a presença do H_2O_2 residual garante que a concentração constante do GEN, no intervalo entre 0,5 a 10 min, não está associada com a ausência desse reagente primordial para as reações de Fenton.

Figura 25 - Influência da concentração do Fe^{2+} (a, b e c) na degradação simultânea dos fármacos e (d) consumo de H_2O_2 mediado pelo processo foto-Fenton. Condição inicial: $[\text{GEN}] = 2,0 \pm 3,1 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{HCTZ}] = 3,4 \pm 6,7 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{NAP}] = 3,5 \pm 1,2 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7$



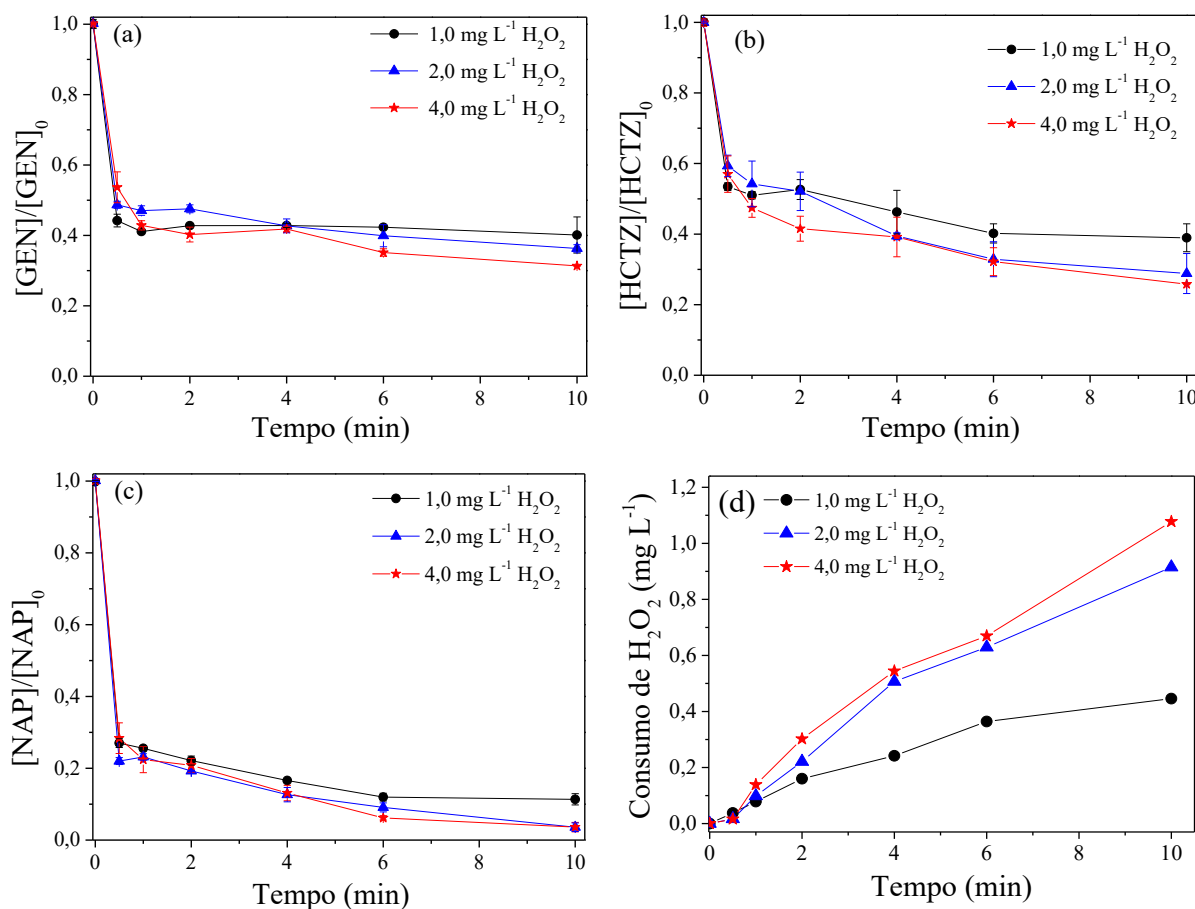
Fonte: O Autor.

Portanto, a concentração de 1,0 mg L^{-1} do catalisador Fe^{2+} é ideal para a degradação dos fármacos, pelo processo foto-Fenton. No entanto, é necessário definir a melhor concentração do H_2O_2 para os próximos experimentos, com o intuito de encontrar as melhores condições experimentais do processo foto-Fenton na degradação dos compostos-alvo.

Velo-Gala e colaboradores (2017) observaram melhora na degradação do antibiótico tinidazol, com o aumento da concentração do Fe^{2+} no processo foto-Fenton. Assim, o aumento da concentração de Fe^{2+} de 90 para 360 $\mu\text{mol L}^{-1}$, melhorou a degradação desse antibiótico, com concentração inicial de 202 $\mu\text{mol L}^{-1}$, de 77% para 98% no processo foto-Fenton solar, com concentração constante do H_2O_2 em 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{pH} 3,0$.

Desse modo, foi verificada a influência de três concentrações diferentes de H_2O_2 (1,0, 2,0 e 4,0 mg L^{-1}) na degradação da mistura fármacos pelo processo foto-Fenton na presença de 1,0 mg L^{-1} de Fe^{2+} e pH inicial 2,7 (Figura 26).

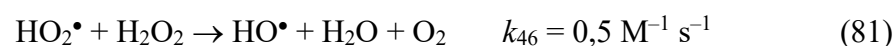
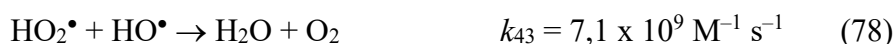
Figura 26 - Influência da concentração do H_2O_2 (a, b e c) na degradação simultânea dos fármacos e (d) consumo de H_2O_2 mediado pelo processo foto-Fenton. Condição inicial: $[\text{GEN}] = 2,0 \pm 1,3 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{HCTZ}] = 3,4 \pm 9,6 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$ $[\text{NAP}] = 3,9 \pm 3,3 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7$



Fonte: O Autor.

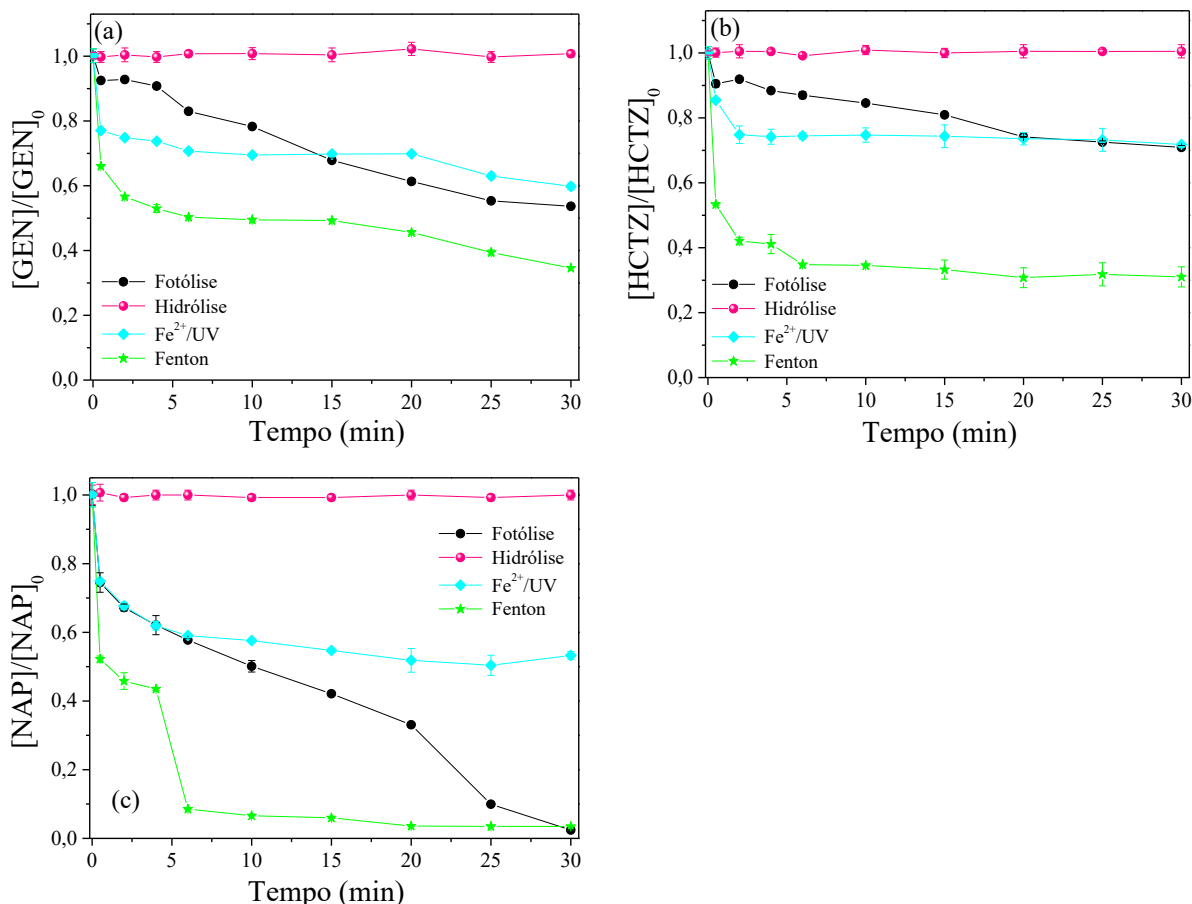
Os resultados dos gráficos (Figura 26b e c) mostram que os fármacos HCTZ e NAP sofrem maior influência na degradação, com o aumento da concentração do H_2O_2 de 1,0 mg L⁻¹ para 2,0 mg L⁻¹, sendo que a degradação do NAP é mais afetada por esse processo de degradação. Para a concentração de H_2O_2 de 2 mg L⁻¹, a redução do NAP e HCTZ foi de 96% e 71% em 10 min de reação (Figura 26b e c). Além disso, os resultados relacionados com H_2O_2 mostram que há aumento no consumo de H_2O_2 em maiores concentrações desse reagente, em 2,0 e 4,0 mg L⁻¹, no qual há uma maior geração de radicais hidroxila para a degradação desses fármacos (Figura 26d). Por outro lado, o fármaco GEN sofre rápida degradação nos primeiros 30 s de reação, e posteriormente, permanece com a concentração praticamente constante para as três concentrações de H_2O_2 (Figura 26a). Dessa forma, a degradação alcançada para esse fármaco foi de 64% em 10 min de reação. Entretanto, o aumento da concentração de H_2O_2 de 2,0 para 4,0 mg L⁻¹ não resultou em melhoria

substancial no desempenho da degradação para os três fármacos. Isto pode estar relacionado ao excesso de H_2O_2 no meio reacional, bem como aos radicais $\cdot\text{OH}$ adicionalmente produzidos, os quais podem ser consumidos pelas seguintes reações secundárias (Eq. 77 a 83) (DE LAAT; LE, 2006). Portanto, a concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ do H_2O_2 é suficiente para promover a melhor degradação dos fármacos GEN, NAP e HCTZ, pelo processo foto-Fenton.



Os experimentos controle (fotólise, hidrólise, Fe^{2+}/UV e Fenton) foram feitos para avaliar o decaimento dos fármacos nas situações testadas e comparar com o processo de degradação foto-Fenton (Figura 27). Os resultados mostram que os fármacos não sofrem hidrólise no intervalo avaliado. Por outro lado, os fármacos NAP, HCTZ e GEN sofrem fotólise com decaimento de 97, 29 e 46%, respectivamente, após 30 min (Figura 27). Além disso, os resultados mostram o decaimento do NAP, HCTZ e GEN de 47, 29 e 40%, respectivamente, em 30 min na condição do Fe^{2+}/UV (Figura 27). Portanto, esses experimentos controle justificam o bom desempenho na degradação dos fármacos pela a combinação das variáveis Fe^{2+} e H_2O_2 com a radiação UV-Vis pelo processo foto-Fenton.

Figura 27 - Experimentos controle (hidrólise, fotólise, Fe^{2+}/UV e Fenton) na degradação simultânea dos fármacos (a) GEN, (b) HCTZ e (c) NAP. Condição inicial: $[\text{GEN}] = 2,0 \pm 4,0 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{HCTZ}] = 3,4 \pm 1,9 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{NAP}] = 4,4 \pm 3,4 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 18 \mu\text{mol L}^{-1}$ (equivalente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7$



Fonte: O Autor.

É importante comparar a degradação dos fármacos na reação Fenton (Figura 27) com o processo foto-Fenton (Figura 26), sob a melhor condição experimental com ferro em $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e H_2O_2 em $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, no intervalo de 10 min. Dessa forma, pode ser observado que há melhora pouco significativa no decaimento dos fármacos para processo foto-Fenton, com degradação de 96, 71 e 64% para NAP, HCTZ e GEN, quando comparado com o processo Fenton, com degradação de 93, 65 e 51% para NAP, HCTZ e GEN. Assim, a reação Fenton é predominante no processo de degradação dos fármacos sob as condições experimentais avaliadas. Isso mostra a baixa influência do processo foto-Fenton na degradação desses fármacos.

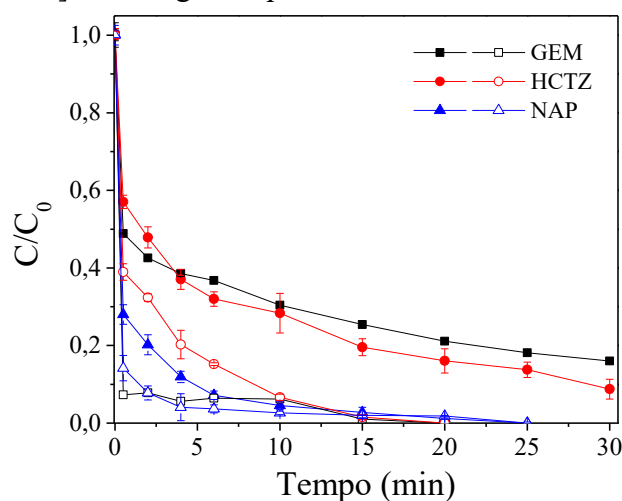
Com os parâmetros operacionais otimizados, foram realizados dois estudos: um comparando a degradação simultânea e isolada dos fármacos pelo processo foto-Fenton

clássico, e outro avaliando a degradação simultânea em concentração equimolar dos fármacos pelo mesmo processo.

5.1.3 Comparação entre a degradação simultânea e isolada dos fármacos pelo processo foto-Fenton clássico

Baseado no perfil de degradação dos compostos-alvo (Figura 25²⁵ e 26²⁶), o tempo de tratamento foi estendido para garantir degradação mais eficaz desses fármacos pelo processo foto-Fenton. Portanto, as próximas condições experimentais foram realizadas em um intervalo de 30 min. Para verificar a interação entre os fármacos durante o processo de degradação, foi realizado um estudo comparando a degradação simultânea e isolada dos fármacos pelo processo foto-Fenton clássico (Figura 28), na presença de 2,0 mg L⁻¹ de H₂O₂, 1,0 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 2,7.

Figura 28 - Comparação entre a degradação simultânea (símbolos sólidos) e isolada (símbolos abertos) dos fármacos, utilizando o processo foto-Fenton clássico. Condição inicial: [GEN] = 1,8 ± 0,2 μmol L⁻¹; [HCTZ] = 3,4 ± 0,7 μmol L⁻¹; [NAP] = 3,7 ± 0,2 μmol L⁻¹; [Fe²⁺] = 1,0 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 2,0 mg L⁻¹ e pH = 2,7.



Fonte: O Autor.

Os dados da degradação simultânea, Figura 28, sugerem uma competição entre os fármacos pelas espécies de oxigênio ativas, geradas no meio reacional (principalmente o radical $\cdot\text{OH}$), com resultado mais favorável para a degradação do NAP (com degradação de 98% em 25 min), seguido do HCTZ (com degradação de 91% em 30 min) e por fim o GEN

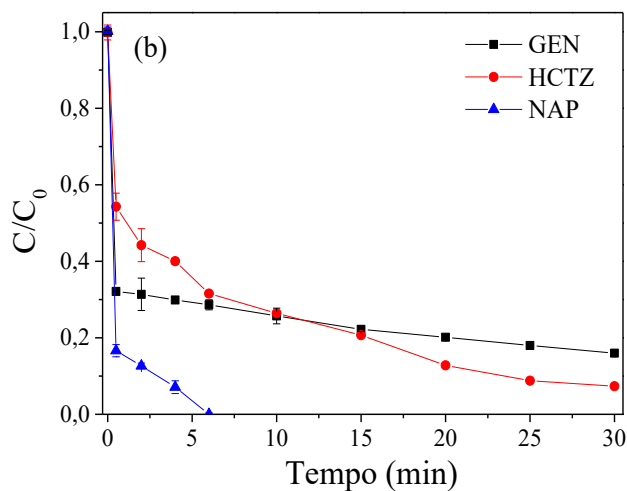
²⁵ Figura 25 – pág. 84

²⁶ Figura 26 – pág. 85

(com degradação de 84% em 30 min). De fato, o consumo do GEN é comprometido na degradação da mistura dos fármacos. Por outro lado, a degradação isolada dessas espécies mostra aparentemente uma vantagem para o GEN, com degradação de 88% em 20 min. No entanto, é importante considerar que na situação apresentada na Figura 28, as espécies que estão sendo degradadas estão com concentrações iniciais distintas, como é o caso do GEN com concentração próxima a metade dos outros compostos, devido à baixa solubilidade desse fármaco em comparação com os demais. Por outro aspecto, a degradação isolada do GEN é favorecida em comparação com a degradação na mistura, uma vez que a quantidade das espécies reativas de oxigênio geradas é, proporcionalmente, muito maior nesse caso, considerando que tanto na degradação isolada das espécies, como na degradação simultânea, a concentração inicial do H_2O_2 é a mesma. Da mesma maneira que ocorre com o GEN, a rápida degradação isolada do NAP e HCTZ é devido ao maior conteúdo de espécies de oxigênio reativa disponível no meio reacional, com degradação, respectivamente, de 98 e 96% em 25 min. Portanto, na mistura, os fármacos apresentaram cinética mais lenta de degradação quando comparado com o fármaco isolado, dessa forma avaliar a degradação simultânea dos fármacos é fundamental, pois aproxima de uma condição real de tratamento.

Outro estudo avaliou a degradação simultânea com concentração equimolar dos fármacos pelo processo foto-Fenton clássico (Figura 29), na presença de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 , $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} e pH 2,7.

Figura 29 - Degradação simultânea com concentração equimolar dos fármacos, utilizando o processo foto-Fenton clássico. Condição inicial: $[GEN] = [HCTZ] = [NAP] = 2,0 \pm 1,9 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ e pH = 2,7



Fonte: O Autor.

Na degradação simultânea utilizando a concentração equimolar desses três compostos, Figura 29, a tendência de degradação é similar em comparação com a mistura contendo diferentes concentrações dos fármacos (Figura 28), considerando que no caso do NAP e HCTZ apresenta concentrações menores ($2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$), e a concentração do GEN é cerca de 10% maior. Portanto, com base nesses resultados, a suscetibilidade da degradação desses compostos, promovidas pelas reações foto-Fenton, obedece à seguinte sequência $\text{NAP} > \text{HCTZ} \geq \text{GEN}$, com degradação de 98% em 6 min, 93 e 84% após 30 min, respectivamente.

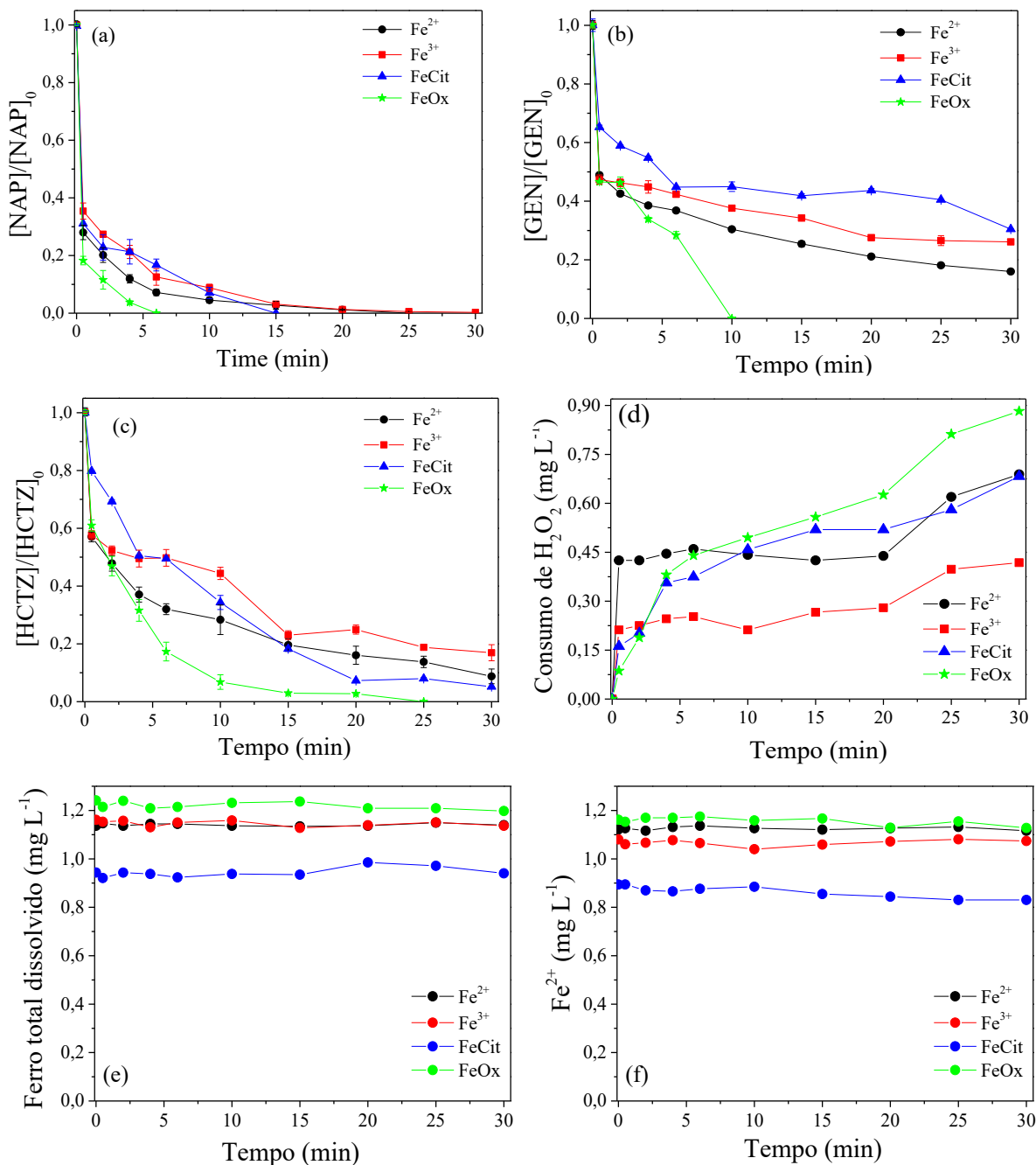
Uma diferença na degradabilidade durante a ação do radical $\cdot\text{OH}$ também foi observada para os antibióticos sulfadiazina (SDZ) e sulfatiazol (STZ), sendo que SDZ é mais suscetível à adição eletrofílica do $\cdot\text{OH}$ do que o STZ, devido à maior densidade eletrônica da estrutura do anel pirimidina do SDZ, contendo dois átomos de nitrogênio, quando comparada com o anel tiazol do STZ, contendo apenas um átomo de nitrogênio (BATISTA; NOGUEIRA, 2012). Considerando os resultados observados, comportamento semelhante pode estar associado a maior suscetibilidade ao ataque do $\cdot\text{OH}$ ao fármaco HCTZ (com três átomos de nitrogênio em sua estrutura), quando comparado com o GEN (com apenas um anel aromático).

Outro aspecto avaliado nesse estudo foi a utilização de diferentes espécies de ferro aplicadas no processo foto-Fenton, visando aumentar a eficiência de degradação desses fármacos durante o tratamento.

5.1.4 Influência das espécies de ferro na degradação simultânea dos fármacos pelo processo foto-Fenton

A escolha da espécie de ferro é fundamental para o bom desempenho na degradação dos fármacos pelo processo foto-Fenton, pois cada composto-alvo pode interagir diferentemente com o ferro e apresentar sinergismo, no caso do ibuprofeno (MADHAVAN; GRIESER; ASHOKKUMAR, 2010), ou antagonismo, no caso do tebuthiuron (SILVA et al., 2010), para o processo de degradação. Essa interação está relacionada com a estrutura do composto-alvo e os produtos de transformação. Nesta etapa foi avaliada a influência da fonte de ferro (Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeOx e FeCit) na degradação simultânea dos fármacos pelo processo foto-Fenton (Figura 30). Estes experimentos foram conduzidos com concentração inicial de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro, $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 e pH inicial 2,7.

Figura 30 - Influência da fonte de ferro (a, b e c) na degradação simultânea dos fármacos sob estudo, (d) consumo de H_2O_2 , (e) ferro total e (f) Fe^{2+} dissolvido pelo processo foto-Fenton. Condição inicial: $[\text{GEN}] = 2,0 \pm 1,5 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{HCTZ}] = 4,0 \pm 1,4 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{NAP}] = 3,9 \pm 8,8 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}]$ ou $[\text{Fe}^{3+}]$ ou $[\text{FeCit}]$ ou $[\text{FeOx}] = 18 \mu\text{mol L}^{-1}$ (equivalente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7$



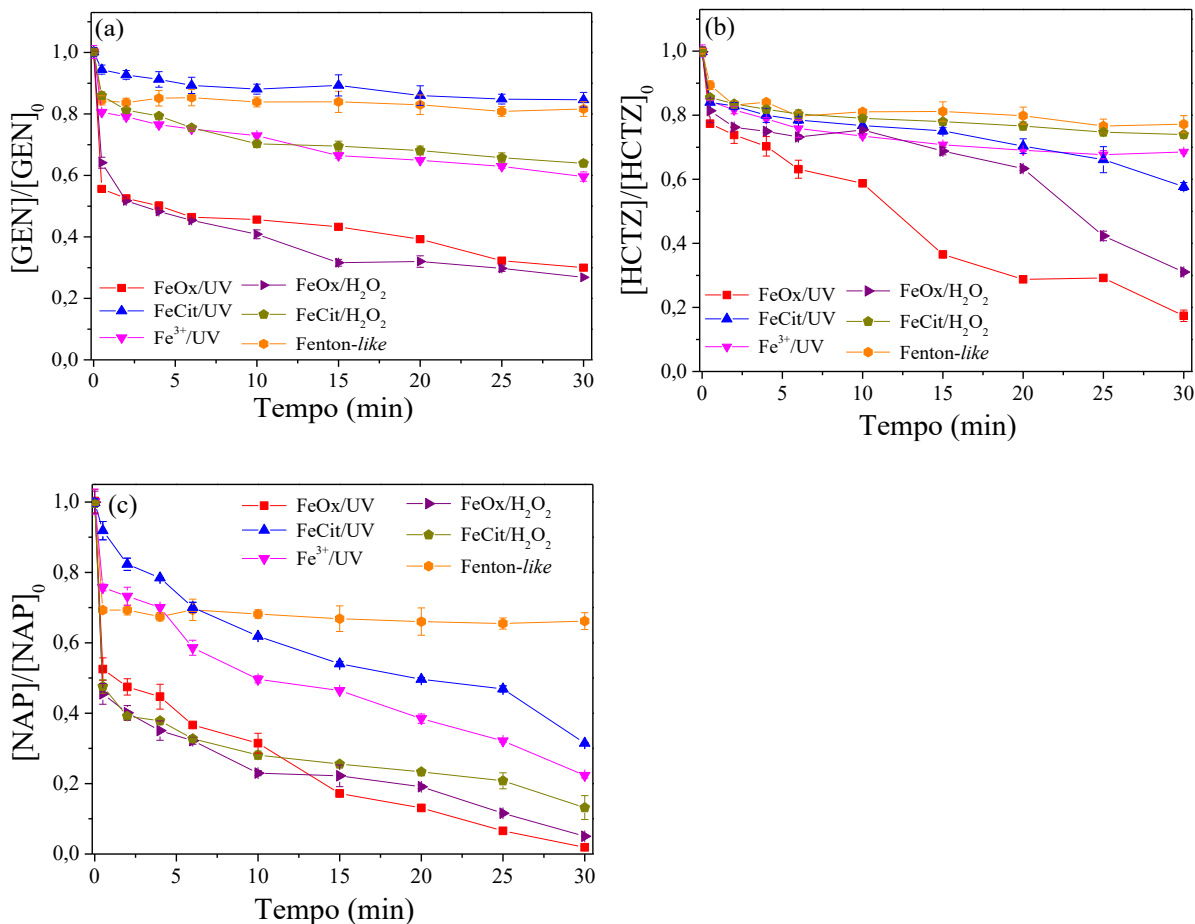
Fonte: O Autor.

Como esperado, os resultados apresentados na Figura 30 mostram que a degradação dos fármacos foi fortemente influenciada pelo tipo da fonte de ferro. Neste caso, o uso do FeOx como catalisador favoreceu significativamente a degradação dos três compostos estudados,

com destaque para a degradação do NAP sendo a mais eficiente, com quase completa degradação até 6 min de reação (Figura 30a). Além disso, a segunda espécie que sofreu uma rápida degradação foi o GEN, cuja a concentração ficou abaixo do limite de quantificação, com 10 min de irradiação (Figura 30b). Utilizando o FeOx como catalisador, a completa degradação do HCTZ (Figura 30c) foi alcançada com 25 min de irradiação, enquanto que utilizando Fe^{3+} , Fe^{2+} e FeCit foi obtida degradação de 84%, 91% e 95%, respectivamente, com 30 min de reação. O consumo de H_2O_2 também justifica a maior eficiência do FeOx comparando com Fe^{3+} , Fe^{2+} e FeCit, com consumo de 44%, 35%, 35% e 21%, respectivamente (Figura 30d). Além disso, o ferro total e Fe^{2+} dissolvidos mostram a presença de íons de ferro em toda a extensão da reação para todas as espécies de ferro, pois o pH em meio ácido evita a precipitação desses íons a hidróxido de ferro (Figura 30e e f).

Os experimentos controle (FeOx/UV, FeCit/UV, Fe^{3+} /UV, FeOx/ H_2O_2 , FeCit/ H_2O_2 e Fenton-like) foram feitos para comprovar o efeito de cada condição no decaimento dos fármacos, bem como comparar as condições testadas com o processo foto-Fenton na degradação dos fármacos (Figura 31). Os gráficos mostram que os experimentos FeCit/UV, Fe^{3+} /UV, FeCit/ H_2O_2 e Fenton-like apresentam baixa degradação dos fármacos HCTZ e GEN, não ultrapassando 42% após 30 min de reação (Figura 31). Por outro lado, as condições FeOx/ H_2O_2 e FeOx/UV promovem remoções razoáveis para o HCTZ e GEN, com 65% e 70%, respectivamente, após 30 min, respectivamente (Figura 31). Isso mostra a boa eficiência do catalisador FeOx até mesmo nos experimentos controle, porém o melhor desempenho é observado no processo foto-Fenton com FeOx, sendo que nesse processo há completa degradação dos três fármacos, após 30 min de reação (Figura 30). Além disso, o fármaco NAP sofre degradação nas condições Fenton-like, FeCit/UV, Fe^{3+} /UV, FeCit/ H_2O_2 , FeOx/ H_2O_2 e FeOx/UV com remoções de 34%, 68%, 78%, 95% e 98%, após 30 min de reação (Figura 31). Esses resultados justificam a facilidade de degradação do NAP em comparação com os outros fármacos nos experimentos controle, porém a mesma eficiência é alcançada em 15 min no processo foto-Fenton com FeOx, quando comparado com FeOx/UV para esse fármaco. Portanto, a utilização de condições isoladas verificadas nos experimentos controle não garante completa degradação dos fármacos, demonstrando que a combinação de todas as variáveis do processo foto-Fenton é fundamental para um bom desempenho na degradação dos compostos-alvo.

Figura 31 - Experimentos controle (Fe^{3+}/UV , FeOx/UV , FeCit/UV , $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{FeCit}/\text{H}_2\text{O}_2$ e Fenton-like) na degradação simultânea dos fármacos (a) GEN, (b) HCTZ e (c) NAP. Condição inicial: $[\text{GEN}] = 2,0 \pm 2,2 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{HCTZ}] = 3,4 \pm 1,5 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{NAP}] = 4,4 \pm 3,1 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 18 \mu\text{mol L}^{-1}$ (equivalente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7$



Fonte: O Autor.

Comparado os resultados dos complexos de ferro-carboxilato (Figura 30) com os experimentos controle (Figura 31), o efeito de sinergismo na degradação de todos fármacos avaliados foi obtido pela irradiação, sugerindo que a maior extensão do tratamento é pelo processo foto-Fenton. Por outro lado, utilizando os sais de ferro a reação Fenton é majoritária (Figura 27²⁷).

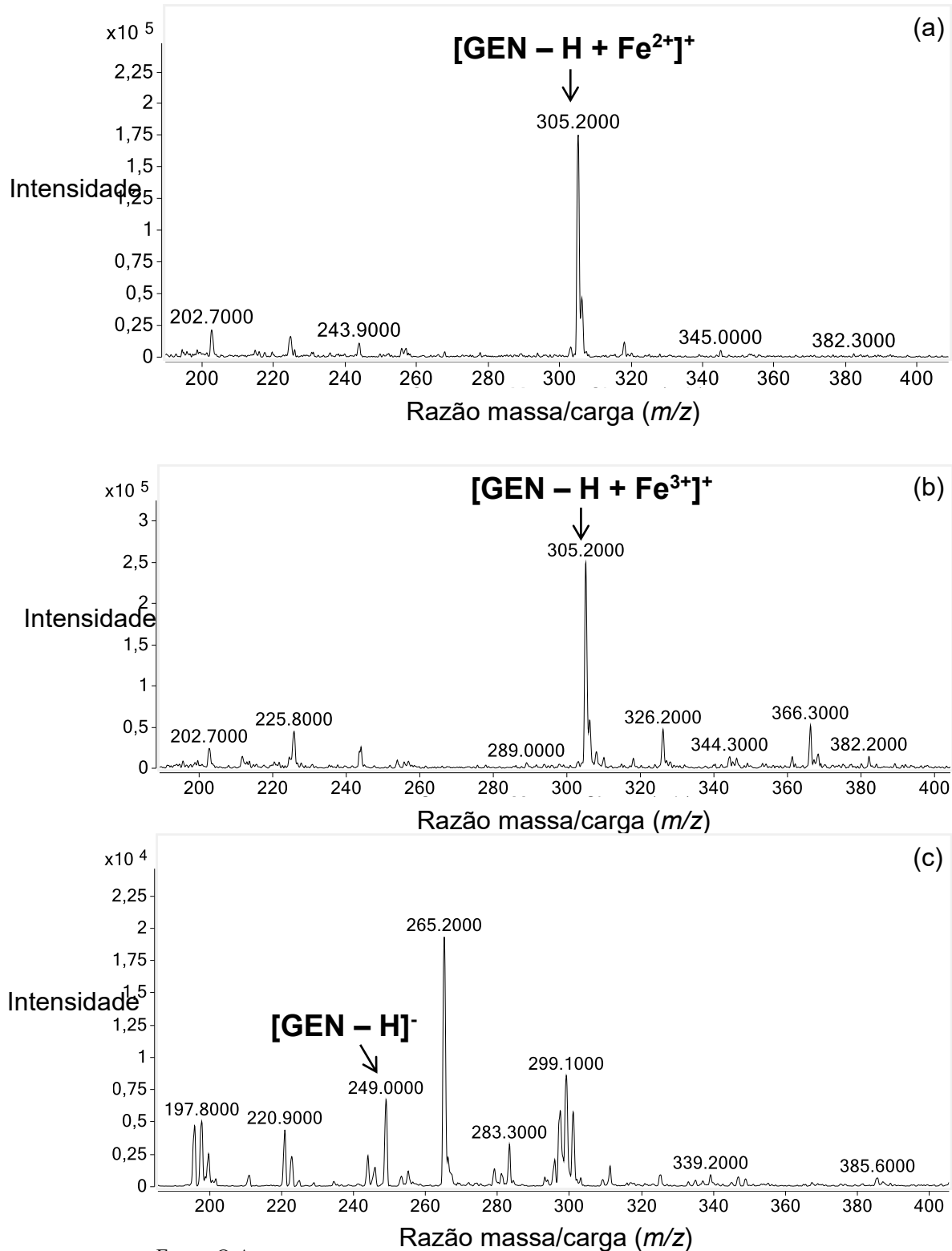
O melhor desempenho do FeOx no processo foto-Fenton está associado ao: (i) maior rendimento quântico do Fe(II) gerado pelo FeOx, quando comparado com os sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} (DE LA OBRA et al., 2017), e (ii) formação dos complexos de ferro fotocataliticamente menos ativos, envolvendo Fe^{2+} e Fe^{3+} , formados a partir dos compostos-alvo ou produtos de

degradação (DIAS et al., 2014; CONTE; SCHENONE; ALFANO, 2016). Por outro lado, alguns trabalhos observaram melhora na eficiência de degradação do ibuprofeno, com o uso de Fe^{2+} , pelo processo foto-Fenton. Assim, foi verificado que a melhora na degradação está associada à formação dos complexos fotoativos entre ferro e os produtos de degradação, como por exemplo os ácidos carboxílicos (MENDEZ-ARRIAGA; ESPLUGAS; GIMENEZ, 2010; MADHAVAN; GRIESER; ASHOKKUMAR, 2010). Um comportamento similar foi observado na degradação de paracetamol induzida pelas reações foto-Fenton, na qual os autores justificaram a boa eficiência associada à formação de hidroquinona e dihidroxibenzeno, espécies capazes de ocasionar a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e melhorar a eficiência de degradação (TROVO et al., 2012; SILVA; PERINI; NOGUEIRA, 2017). Portanto, efeitos antagônicos e sinérgicos podem ocorrer dependendo da estrutura do composto alvo e dos produtos de transformação no processo foto-Fenton.

Para entender melhor a dinâmica da degradação dos fármacos pelo processo foto-Fenton, foram feitas análises de CLUE-EM das soluções isoladas contendo os fármacos NAP, GEN e HCTZ, na presença ou ausência das espécies de ferro. Dessas soluções testadas na presença de ferro, foi observado que somente o complexo entre GEN e Fe^{2+} ou Fe^{3+} foi detectado e identificado nesse equipamento, visto que foi obtido o valor de m/z de 305, o qual está associado com a complexação do fármaco GEN com o Fe^{2+} ou Fe^{3+} (Figura 32a e b), e o valor de m/z de 249 relacionado com o fármaco GEN na ausência de ferro (Figura 32c). Estes resultados justificam a baixa velocidade de degradação do GEN na presença de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} , quando comparado com o FeOx, pois há a formação de espécies menos fotoativas, além da baixa disponibilidade de ferro livre essencial para a reação Fenton. O perfil de consumo de H_2O_2 (Figura 30d²⁸) também reforça estes resultados, uma vez que o maior consumo de H_2O_2 , na presença de Fe^{2+} ou Fe^{3+} , somente ocorreu até 0,5 min. Após este tempo, o consumo permaneceu praticamente constante até 20 min. Por outro lado, na presença de FeOx ou FeCit há um aumento gradual no consumo de H_2O_2 , ao longo de todo o intervalo avaliado (Figura 30d). Este efeito é maior para o FeOx, devido ao maior rendimento quântico na geração de Fe(II), quando comparada com o FeCit (HATCHARD; PARKER, 1956; FAUST; ZEPP, 1993). Um comportamento similar foi relatado no tratamento do corante residual acrílico têxtil sintético, utilizando o tratamento foto-Fenton clássico e modificado (SOARES et al., 2015).

²⁸ Figura 30d – pág. 91

Figura 32 - Espectros do CLUE-EM do GEN: na presença de (a) Fe^{2+} e (b) Fe^{3+} no modo positivo, e (c) na ausência de ferro, no modo negativo. Condição iniciais: $[\text{GEN}] = 2,0 \pm 4,2 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{HCTZ}] = 4,0 \pm 3,2 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{NAP}] = 3,94 \pm 1,6 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+} \text{ e } \text{Fe}^{3+}] = 18 \mu\text{mol L}^{-1}$ (equivalente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro) e $\text{pH} = 2,7$



Embora os melhores resultados foram obtidos utilizando FeOx, estes experimentos foram realizados em pH 2,7, condição extremamente ácida, sendo a principal desvantagem para o tratamento foto-Fenton clássico (PIGNATELLO, 1992; CONTE; SCHENONE; ALFANO, 2016). Além disso, o ajuste de pH aumenta o custo operacional do tratamento de contaminantes orgânicos, pois consiste em 2 etapas operacionais: (i) ajuste do pH entre 2,6 a 3,5, necessária para o bom desempenho do processo Fenton clássico; e (ii) etapa de neutralização pós-tratamento com pH entre 5 a 9, conforme a Resolução do Ministério do Meio Ambiente N° 430/2011 para lançamento de efluentes (CONAMA, 2011). Portanto, os tratamentos de degradação dos contaminantes orgânicos próximos à neutralidade são ideias para evitar mudanças e correções bruscas no pH, além da eliminação de uma etapa operacional e diminuição do custo do tratamento (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014).

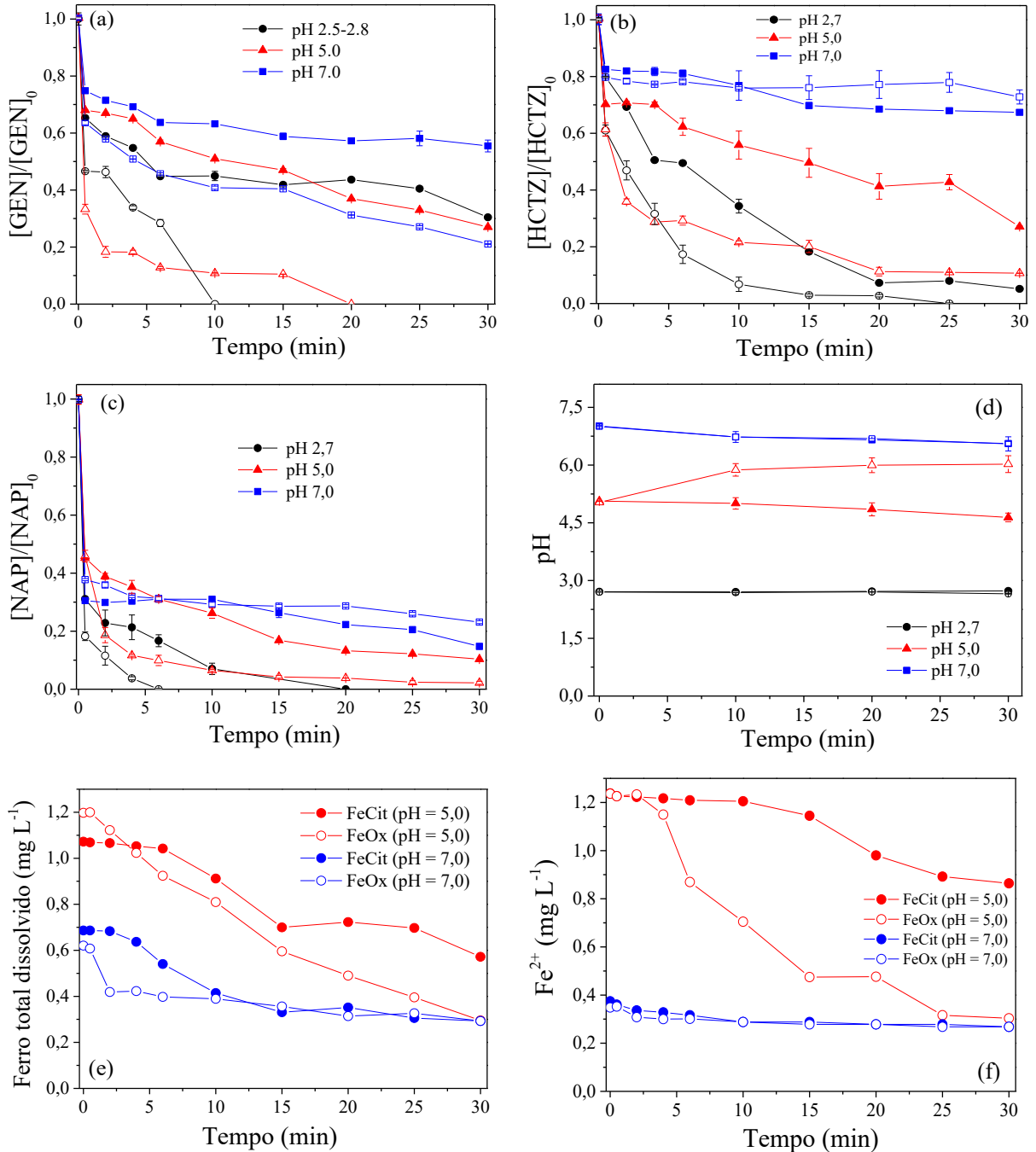
5.1.5 Degradação simultânea dos fármacos pelo processo foto-Fenton modificado em pH próximo à neutralidade

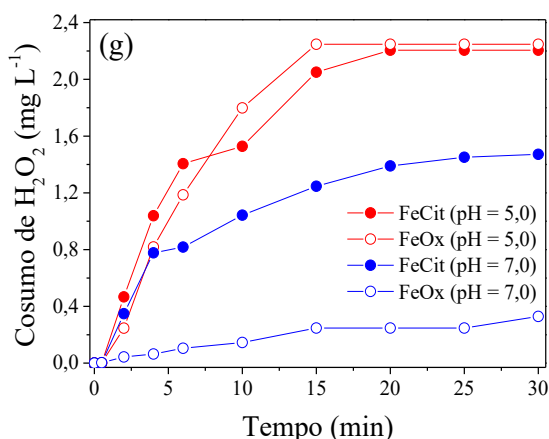
Os corpos hídricos, tais como água superficial, efluentes industriais e de ETE, descartados segundo a resolução do CONAMA N° 430/2011, apresentam valores de pH próximo à neutralidade (CONAMA, 2011; TROVO et al., 2014; STARLING et al., 2017). Esses corpos hídricos são as principais rotas de contaminação dos fármacos para os seres humanos ou animais, conforme descrito na Figura 3²⁹ (MOMPELAT; LE BOT; THOMAS, 2009). Portanto, a utilização de complexos, tais como FeCit e FeOx, é essencial para o tratamento foto-Fenton em valores de pH próximo à neutralidade, pois a complexação do ligante com o ferro evita a precipitação para Fe(OH)₃, facilitando o tratamento dos contaminantes presentes nessas matrizes (CLARIZIA et al., 2017).

Em vista disso, novos experimentos utilizando FeOx e FeCit, como catalisadores, foram realizados em valores de pH próximo à neutralidade (pHs 5,0 e 7,0), sendo comparados com a degradação simultânea dos fármacos em pH 2,7 (Figura 33).

²⁹ Figura 3 – pág. 26

Figura 33 - Influência do pH (a, b e c) na degradação simultânea dos fármacos sob estudo, (d) monitoramento do pH, (e) ferro total, (f) Fe^{2+} dissolvido e (g) consumo de H_2O_2 pelo processo foto-Fenton modificado, utilizando FeCit (símbolos sólidos) e FeOx (símbolos abertos). Condição inicial: $[\text{GEN}] = 2,0 \pm 3,2 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{HCTZ}] = 4,0 \pm 9,7 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{NAP}] = 3,9 \pm 8,7 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{FeCit}]$ ou $[\text{FeOx}] = 21 \mu\text{mol L}^{-1}$ (equivalente a $1,2 \text{ mg L}^{-1}$) e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ mg L}^{-1}$





Fonte: O Autor.

O aumento do pH de 2,7 para 7,0 reduz a eficiência de degradação dos fármacos utilizando tanto o FeCit como o FeOx (Figura 30³⁰ e 33). Isto ocorre devido à predominância de espécies derivadas do FeCit e FeOx – $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{Cit})_2^{2-}$ e FeOHCit^- , em altos pHs, com fotoreatividade menor do que os complexos férricos iniciais - $\text{Fe}(\text{Ox})_2^-$ e FeCit, conforme a Figuras 8a³¹, 8b³² e 10³³ e Tabela 3³⁴ (ABRAHAMSON; REZVANI; BRUSHMILLER, 1994; SILVA; PERINI; NOGUEIRA, 2017). No entanto, até o pH 5,0, os rendimentos quânticos de Fe^{2+} gerado pelo FeCit e FeOx são maiores do que observado com os sais de ferro, favorecendo, assim, a degradação dos fármacos (Tabela 4³⁵). Como observado na Figura 33, a eficiência de degradação alcançou entre 70 a 100% com a utilização do FeCit ou FeOx em pH 5,0 com 30 min de irradiação. Comparando os dois complexos, o FeOx apresentou melhor desempenho de degradação em pH 5,0, acima de 90% para todos os fármacos, quando comparado com o FeCit, após 30 min de reação (Figura 33a, b e c). Vale ressaltar que, em pH 5,0 após 30 min de tratamento com FeOx (Figura 33d), o pH aumenta para 6,0 dentro dos limites da legislação brasileira para descarte de efluentes – entre 5,0 e 9,0 (CONAMA, 2011). Este aumento no pH pode estar associado, principalmente, com a fotodescarboxilação do FeOx, e consequentemente, com a mineralização do ácido oxálico. Por outro lado, há redução no desempenho da degradação dos fármacos, utilizando tanto o FeOx como FeCit, no pH igual a 7,0 após 30 min de irradiação. Esse baixo desempenho está associado na diminuição da fração das espécies com fotoreatividade maior, provenientes do FeOx ou FeCit (Figura 8a, 8b e 10), e na baixa disponibilidade do ferro livre gerados durante

³⁰ Figura 30 – pág. 91

³¹ Figura 8a – pág. 49

³² Figura 8b – pág. 49

³³ Figura 10 – pág. 55

³⁴ Tabela 3 – pág. 54

³⁵ Tabela 4 – pág. 56

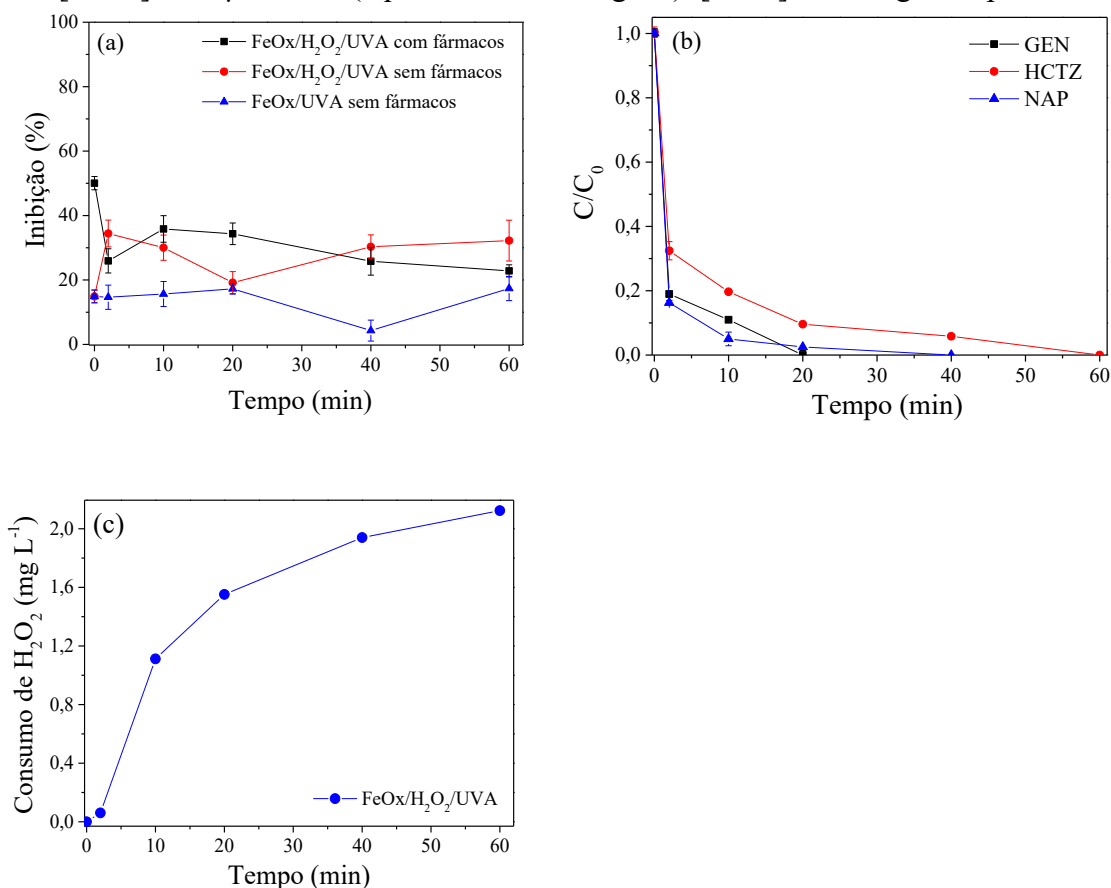
a degradação do complexo, sendo que o aumento do pH, conseqüentemente, proporciona um aumento na precipitação do ferro livre em $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Figura 33e e f). Além disso, os resultados do consumo de H_2O_2 , também, mostram o baixo desempenho dos fotocatalisadores no pH 7,0, pois o consumo não ultrapassou a 67%, em comparação com o pH 5,0 apresentando consumo de 100% para ambos os complexos. Esse resultado pode ser explicado devido a menor disponibilidade de ferro livre, essencial para reação Fenton, no qual haverá menor consumo de H_2O_2 , conseqüentemente, menor geração de radicais hidroxila. Portanto, os resultados demonstram que o FeOx é um fotocatalisador superior ao FeCit em pH 5,0, pois apresenta melhores resultados de degradação em relação aos fármacos contaminantes.

Para melhorar a degradação dos fármacos pelo processo foto-Fenton modificado com FeOx em pH 5,0, foi estendido o tempo de reação de 30 para 60 min, além disso foi monitorada a ecotoxicidade da bactéria *V. fischeri*, durante o processo de degradação dos fármacos (Figura 34).

Os resultados da toxicidade mostram que a solução contendo a mistura dos fármacos, na presença do FeOx e com irradiação UVA, apresenta efeito inibitório significativo de 50%, sendo que a maior toxicidade é devido aos fármacos e não ao catalisador, uma vez que o experimento controle utilizando apenas o FeOx demonstrou somente 15% de inibição (Figura 34a).

Durante a degradação pelo processo foto-Fenton modificado, foi observado um rápido decaimento na toxicidade aguda nos primeiros 2 min de reação (Figura 34a), como consequência da rápida degradação dos fármacos (Figura 34b). Após este tempo até 10 min de reação, foi verificado aumento na toxicidade aguda (Figura 34a), esse aumento tem grande contribuição dos produtos de transformação do FeOx, pois o teste controle FeOx/ H_2O_2 /UVA apresenta toxicidade similar com a degradação com os fármacos pelo processo foto-Fenton modificado (Figura 34a). Na seqüência, a porcentagem de inibição diminui para 23% em 60 min de reação, demonstrando que os produtos de transformação do FeOx e dos fármacos foram degradados (Figura 34a), uma vez que foi alcançado completa degradação para todos os fármacos (Figura 34b). Os resultados mostram eficiência na degradação dos fármacos com a utilização do FeOx/ H_2O_2 /UVA no pH inicial 5,0, com consumo completo de H_2O_2 essencial para uma boa degradação (Figura 34c). Portanto, o processo foto-Fenton modificado utilizando o FeOx pode ser aplicado para a degradação desses fármacos, no pH próximo a neutralidade, com boa eficiência na degradação e produtos de degradação com baixa toxicidade.

Figura 34 - Avaliação da (a) toxicidade aguda para *V. fischeri* durante a degradação simultânea dos fármacos, utilizando o tratamento foto-Fenton modificado com FeOx, e experimentos controle; (b) degradação simultânea dos fármacos através do tratamento foto-Fenton modificado com FeOx, avaliando o (c) consumo de H₂O₂. Condição inicial: [GEN] = $2,0 \pm 6,3 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; [HCTZ] = $4,0 \pm 1,3 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; [NAP] = $3,9 \pm 1,6 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; [FeOx] = $18 \mu\text{mol L}^{-1}$ (equivalente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$), [H₂O₂] = $2,1 \text{ mg L}^{-1}$ e pH = 5,0



Fonte: O Autor.

5.2 Experimentos foto-Fenton em água superficial - rio

5.2.1 Caracterização da água superficial - rio

Na ETA Bom Jardim foram coletados 30 L da água superficial, sem nenhum tratamento prévio. Essa amostra foi dopada com fármacos NAP, GEN e HCTZ, com a finalidade de simular uma contaminação real e posteriormente realizar os experimentos de fotodegradação da mistura dos fármacos. A amostragem da matriz foi realizada no mês de setembro de 2017, em tempo seco com baixo índice de chuva. Os parâmetros físico-químicos, analíticos e microbiológicos referentes à matriz de água superficial estão apresentados na Tabela 8, obedecendo à Resolução do Ministério do Meio Ambiente N° 357/2005 (CONAMA, 2005).

Tabela 8 - Resultados dos parâmetros físico-químico, analítico e microbiológico referente à água superficial, no mês de agosto, coletado na ETA Bom Jardim.

RESULTADOS REFERENTE À ÁGUA BRUTA		
Análise	Resultado	CONAMA 357/2005 – Água Classe 02
pH a 25 °C ^a	6,69	6-9
Turbidez (NTU) ^a	4,14	100
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹) ^a	< LQ (10)	Ausente
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹) ^a	7,3	≥ 5
Demanda química de oxigênio (mg L ⁻¹) ^a	< LQ (20)	-
Demanda bioquímica de oxigênio (mg L ⁻¹) ^a	3,8	5,0
Cor verdadeira (uC) ^a	31,7	75
Aspecto ^a	Amarelado	-
Gosto ^a	0	Ausente
Odor ^a	0	Ausente
Temperatura (°C) ^a	22,2	-
Óleos e graxas (mg L ⁻¹) ^a	< LQ (10)	Ausente
Surfactantes (mg L ⁻¹) ^a	0,08	0,5
Coliformes termotolerantes (UFC mL ⁻¹) ^a	33	1.000
Coliformes totais (NMP/100mL) ^a	240	-
Nitratos (mg L ⁻¹) ^a	< LQ (0,20)	10
Nitritos (mg L ⁻¹) ^a	< LQ (0,03)	1
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹) ^a	< LQ (0,20)	0,5
Ferro dissolvido (mg L ⁻¹) ^a	0,20	0,3
Cloreto total (mg L ⁻¹) ^a	1,66	250
Cloro residual livre (mg L ⁻¹) ^a	0,00	0,01
Sulfato total (mg L ⁻¹) ^a	< LQ (0,80)	250
Sulfeto de hidrogênio (mg L ⁻¹) ^a	< LQ (0,002)	0,002
Fósforo total (mg L ⁻¹) ^a	0,10	0,10
Fluoreto total (mg L ⁻¹) ^a	0,06	1,4

^aFonte: DMAE – Departamento Municipal de Água e Esgoto – Uberlândia, MG.

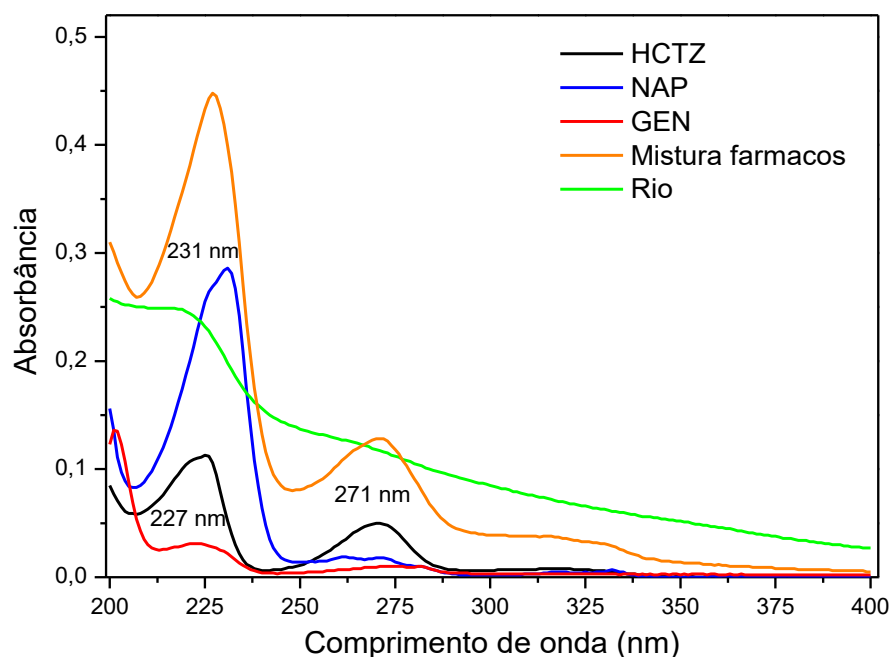
5.2.2 Avaliação preliminar das características espectrofotométricas e do método analítico de determinação dos fármacos em água superficial

A avaliação espectrofotométrica dos fármacos foi feita por espectros de absorção, na faixa de 190 a 400 nm, a partir das soluções isoladas dos fármacos com concentração de 2 mg L⁻¹ em metanol, da mistura dos fármacos com concentração de 2 mg L⁻¹ em água superficial e da água superficial sem os fármacos (Figura 35). Assim, os espectros foram feitos com o intuito de obter as bandas de absorção para cada fármaco e o efeito da matriz em relação a esses compostos, logo essas bandas de absorção foram essenciais para o monitoramento dos fármacos por CLAE³⁶.

A matriz água superficial apresentou absorbância nas mesmas regiões de absorção dos três fármacos (Figura 35). Isso pode ser explicado pela presença de compostos orgânicos nesta matriz, que apresentam bandas de absorção com os mesmos comprimentos de onda dos três fármacos. Além disso, foi observado aumento na intensidade das bandas de absorção (231 e 271 nm) características dos fármacos NAP e HCTZ presentes na água superficial (esse aumento na intensidade está associado ao somatório das bandas de absorção dos fármacos NAP e HCTZ com a matriz água superficial - Figura 35). Por outro lado, não houve deslocamento no comprimento de onda dos fármacos NAP e HCTZ presentes na água superficial, dessa forma foram mantidos os comprimentos de onda 227, 231 e 271 nm para o monitoramento dos fármacos GEN, NAP e HCTZ, respectivamente, para as análises em CLAE³⁶ (Figura 35).

³⁶ CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – pág. 72

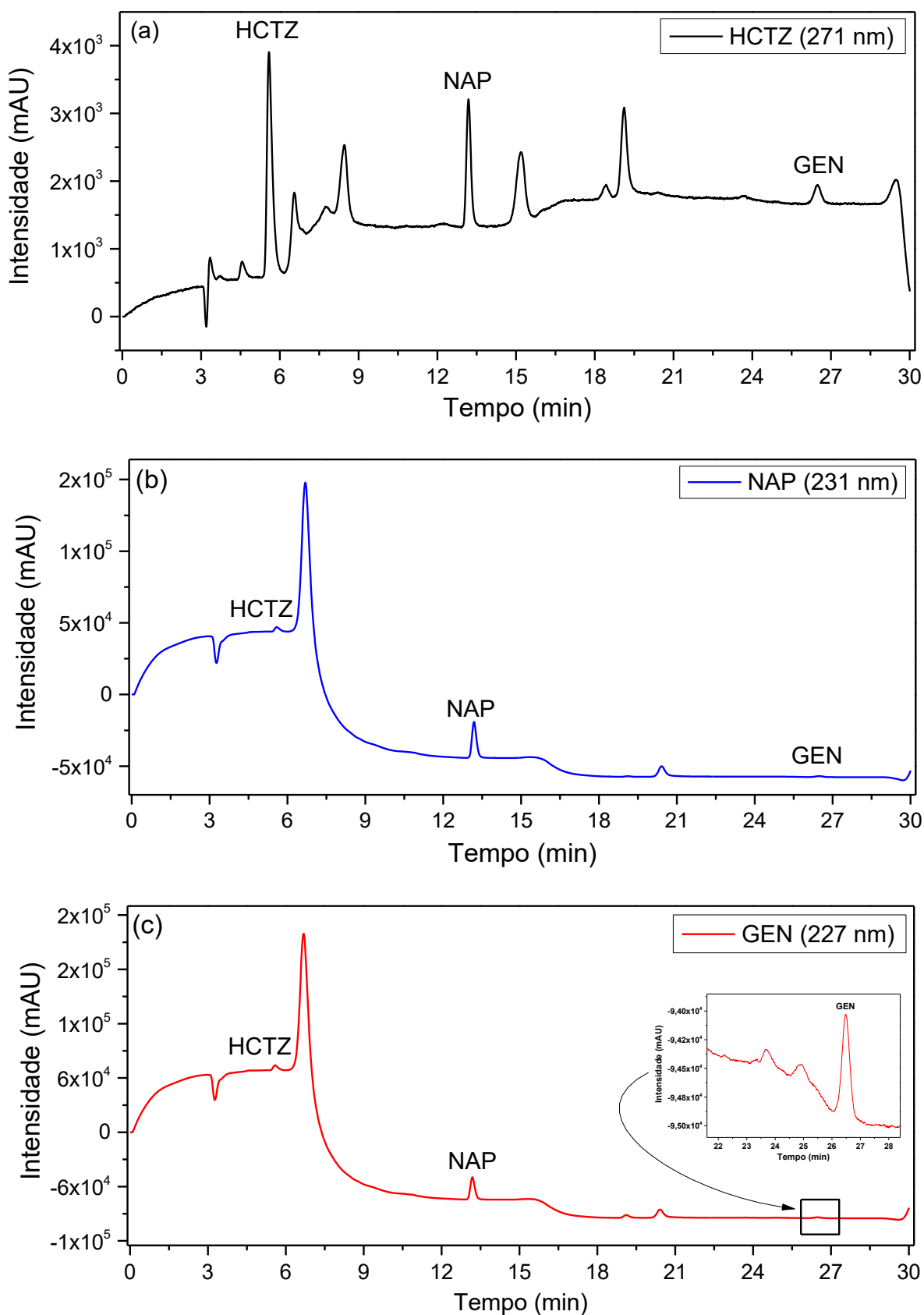
Figura 35 - Espectros de absorção da água superficial e das soluções de 1 mg L⁻¹ do HCTZ, NAP e GEN preparados em solvente metanol (isoladamente) e na mistura dos fármacos em água superficial com concentração de 1 mg L⁻¹.



Fonte: O Autor.

Nos comprimentos de onda escolhidos para cada fármaco, foi utilizada a mesma condição cromatográfica por gradiente dos experimentos com água desionizada, baseado em trabalho da literatura (BUENO et al., 2012). Para essas condições cromatográficas, não houve alteração nos tempos de retenção do HCTZ, NAP e GEN em $5,7 \pm 0,1$ min, $13,3 \pm 0,1$ min e $26,8 \pm 0,2$ min, respectivamente, com tempo morto em 3,2 min (Figura 36). Portanto, o gradiente escolhido possibilitou uma separação e determinação eficiente desses fármacos, para determinação durante o processo de degradação foto-Fenton modificado.

Figura 36 - Cromatogramas do CLAE referente a mistura dos fármacos (a) HCTZ em 271nm, (b) NAP em 231 nm e (c) GEN em 227 nm, presentes em água superficial. Condição iniciais: $[HCTZ] = 3,4 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[NAP] = 3,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[GEN] = 2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,7$.



Fonte: O Autor.

Após a determinação da condição cromatográfica, foram construídas curvas analíticas de calibração (Figura 37, 38 e 39), para quantificar e monitorar os fármacos durante o processo de fotodegradação. Assim, a curva de calibração foi realizada a partir de 14 soluções dos fármacos com concentrações distintas e proporcionais em cada solução, na faixa de 2,0 a 0,01 mg L⁻¹, injetadas em triplicata no cromatógrafo líquido.

Outro aspecto importante verificado nas curvas analíticas de calibração em água de rio (Figura 37, 38 e 39) é que o efeito de matriz sobre os fármacos é muito baixo, com diferença no coeficiente angular de +0,58% para HCTZ, -1,1% para NAP e -2,5% para GEN quando comparado com o coeficiente angular da curva de calibração em água desionizada (Figura 22³⁷, 23³⁸ e 24³⁹)

Os limites de detecção (LD) dos fármacos em água superficial foram encontrados a partir da menor concentração conhecida e detectável no cromatógrafo, no qual era possível distinguir entre ruído e o seu sinal analítico (RIBANI et al., 2004). Dessa forma, a partir da menor concentração foi possível calcular o LD (Eq. 84), baseado na norma orientativa do INMETRO - DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2011).

$$LD = \bar{X} + t_{(6,99\%)} \cdot s \quad (84)$$

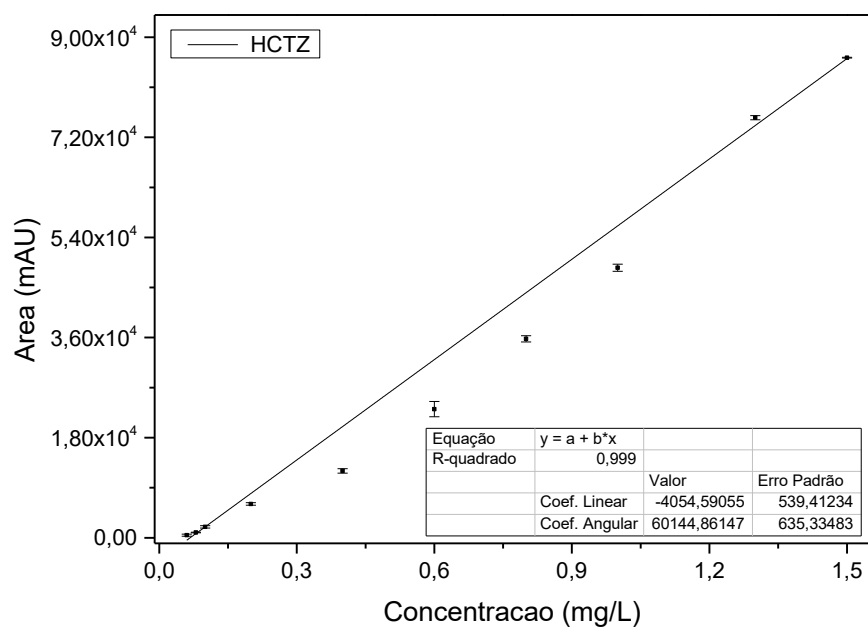
onde, \bar{X} é a média dos valores dos brancos da amostra; $t_{(6,99\%)}$ é a distribuição de t de student, com grau de liberdade 6 e 99% de confiança e s é o desvio-padrão amostral da menor concentração detectável (INMETRO, 2011).

³⁷ Figura 22 – pág. 80

³⁸ Figura 23 – pág. 80

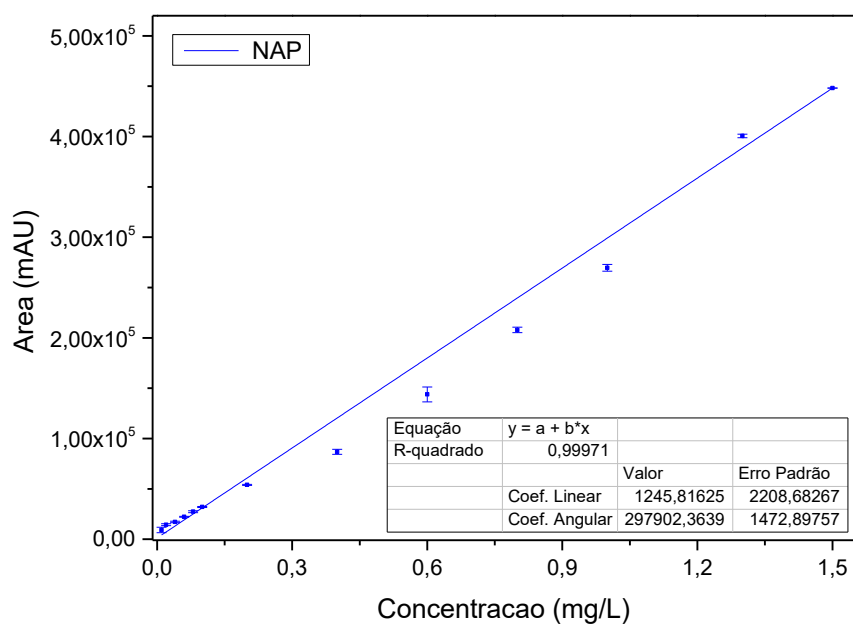
³⁹ Figura 24 – pág. 81

Figura 37 - Curva analítica de calibração (área X concentração de HCTZ) em água do rio.

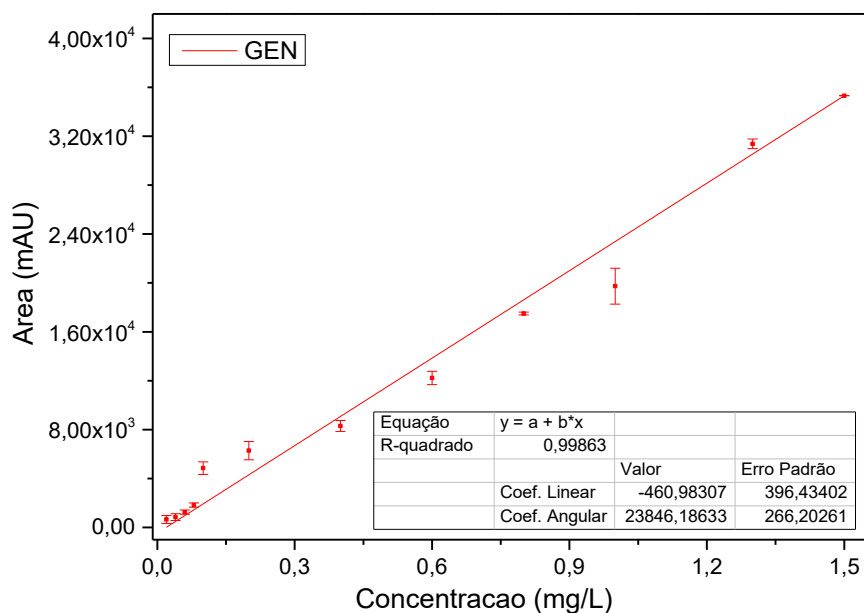


Fonte: O Autor.

Figura 38 - Curva analítica de calibração (área X concentração de NAP) na água de rio.



Fonte: O Autor.

Figura 39 - Curva analítica de calibração (área X concentração de GEN) na água de rio

Fonte: O Autor.

A norma do INMETRO recomenda no mínimo 7 replicatas, com $t_{(6,99\%)}$ unilateral de 3,143 (INMETRO, 2011). Portanto, com essa norma foi possível determinar o LD, a partir da média e o desvio padrão da menor concentração dos três fármacos (Tabela 9).

Tabela 9 - Valores da concentração referente à menor concentração de HCTZ, NAP e GEN em água superficial detectado pelo CLAE, estimativa da concentração (\bar{X}) e do desvio-padrão (s) e valor tabelado de t de student unilateral (t) com 6 graus de liberdade e 99% de confiança

Fármacos	Concentrações (mg L ⁻¹)							Média \bar{X}	Desvio-padrão s	t de student $t_{(6,99\%)}$
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇			
HCTZ	0,020	0,019	0,019	0,021	0,019	0,020	0,020	0,020	0,003	3,143
NAP	0,0021	0,0019	0,0021	0,0021	0,0021	0,0019	0,0019	0,0020	0,0002	3,143
GEN	0,011	0,010	0,013	0,007	0,010	0,009	0,010	0,010	0,007	3,143

HCTZ – Hidroclorotiazida, NAP - Naproxeno e GEN – Genfibrozila

Fonte: O Autor.

$$LD = \bar{X} + t_{(6,99\%)} \cdot s$$

$$LD_{(HCTZ)} = 0,03 \text{ mg L}^{-1}; LD_{(NAP)} = 0,003 \text{ mg L}^{-1} \text{ e } LD_{(GEN)} = 0,03 \text{ mg L}^{-1}$$

A partir do LD foi possível determinar o LQ⁴⁰ para cada fármaco, no qual corresponde a 3 vezes o LD encontrado pela técnica do sinal/ruído (INMETRO, 2011). Logo, o LQ dos fármacos NAP, HCTZ e GEN apresenta concentração de 0,01, 0,09 e 0,10 mg L⁻¹, respectivamente.

Portanto, com as informações obtidas a partir da curva de calibração e da menor concentração detectável no cromatógrafo, foi possível encontrar as seguintes figuras de mérito referente a matriz água superficial: LD, LQ, coeficiente de correlação (R²) e faixa linear de trabalho (Tabela 10). Nessa tabela, pode ser observado que todas curvas de calibração são lineares, pois apresenta valor de r² com no mínimo dois noves.

Tabela 10 - Equações das curvas analíticas de calibração, faixas lineares de trabalho, coeficientes de correlação (r²), LD e LQ obtidos para o HCTZ, NAP e GEN

Composto	Curva analítica	Faixa linear (mg L ⁻¹)	R ²	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)
HCTZ	Y = -4055 + 6,01x10 ⁴ X	0,087 – 1,5	0,99900	29	87
NAP	Y = 1246 + 2,98x10 ⁵ X	0,0079 – 1,5	0,99971	2,6	15
GEN	Y = -461 + 2,39x10 ⁴ X	0,096 – 1,5	0,99863	32	96

HCTZ – Hidroclorotiazida, NAP - Naproxeno e GEN – Genfibrozila

Fonte: O Autor.

5.2.3 Efeito da concentração de Fe³⁺ na degradação simultânea dos fármacos em água superficial pelo processo foto-Fenton modificado

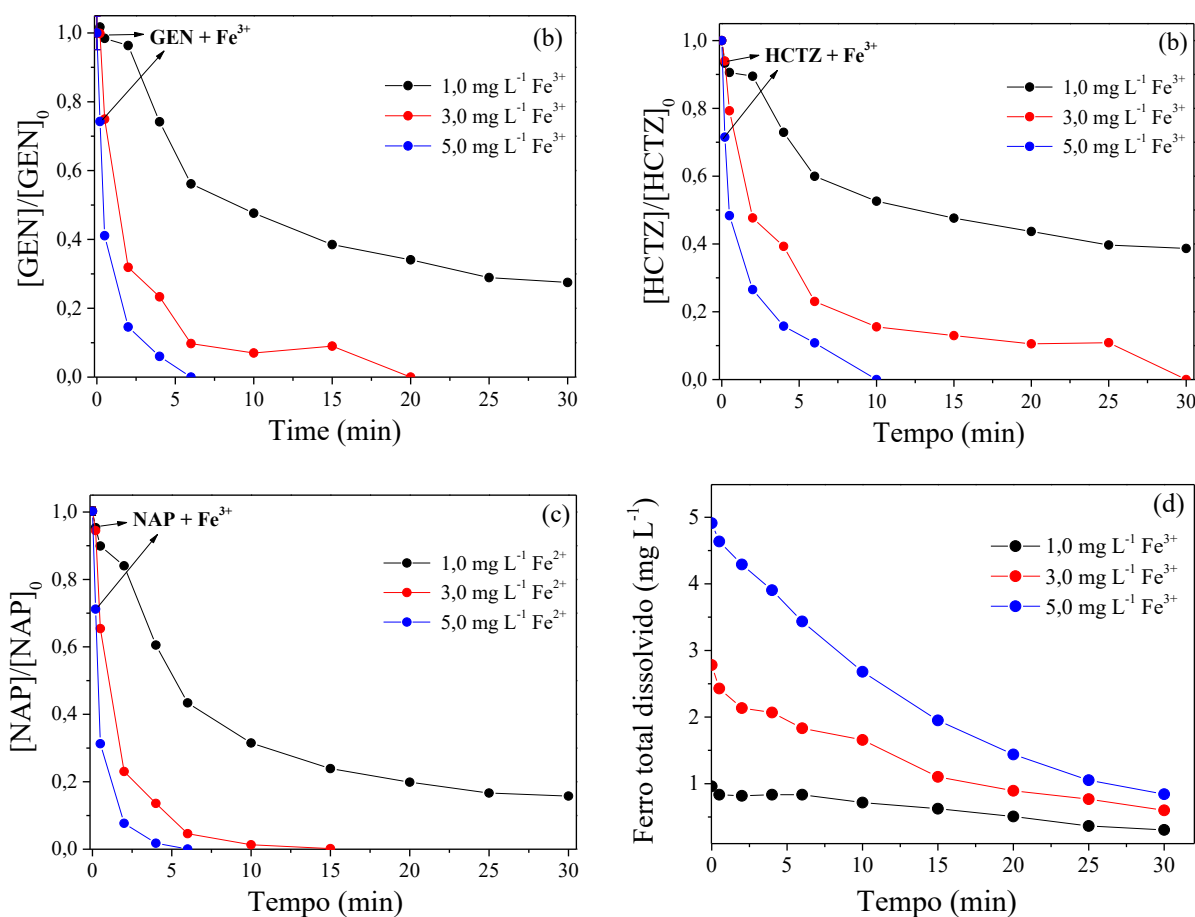
A otimização da concentração do Fe³⁺, proveniente do FeOx, é essencial para obter uma boa performance na degradação simultânea dos fármacos. Portanto, foi observado o efeito da concentração de Fe³⁺ (1,0; 3,0 e 5,0 mg L⁻¹), utilizando o FeOx, no processo foto-Fenton modificado (Figura 40), na presença de uma concentração inicial de 4,0 mg L⁻¹ de H₂O₂ e pH 6,7, natural dessa matriz.

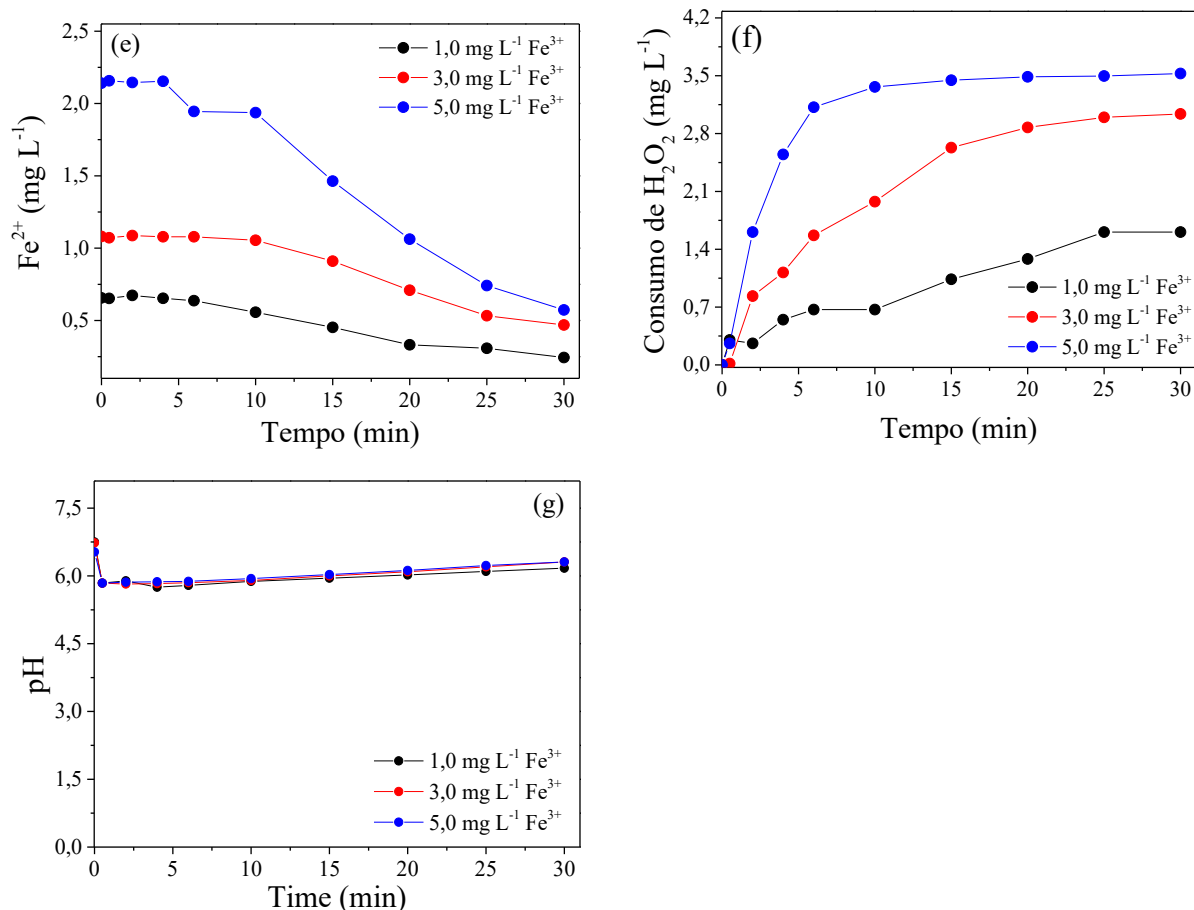
O aumento na concentração de Fe³⁺, de 1,0 para 3,0 mg L⁻¹, influenciou significativamente a cinética e a eficiência de degradação do NAP, GEN e HCTZ, alcançando 99%, 90% e 91% de remoção, respectivamente, após 30 min de reação (Figura 40a, b e c). Além disso, a maior concentração de Fe³⁺ (5,0 mg L⁻¹) apresentou a melhor cinética de degradação para os três fármacos (Figura 40a, b e c). Esses resultados podem ser justificados pelo monitoramento do H₂O₂ (Figura 40f), o qual mostra que o aumento da concentração de

⁴⁰ LQ – Limite de Quantificação – pág. 82

ferro resulta em maior consumo de H_2O_2 , sendo esse efeito mais pronunciado em 3,0 e 5,0 mg L^{-1} de Fe^{3+} . Por outro lado, a concentração do ferro total dissolvido e Fe^{3+} diminui durante o processo de degradação, pois o pH de 6,7 da água superficial favorece a precipitação do ferro em $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Figura 8a⁴¹, 40d e 40e), e esse pH permaneceu constante durante todo o tratamento dos três fármacos (Figura 40g).

Figura 40 – Efeito da concentração de Fe^{3+} referente ao FeOx (a, b e c) na degradação simultânea dos fármacos sob estudo, (d) ferro total, (e) Fe^{2+} dissolvido, (f) consumo de H_2O_2 e (g) monitoramento do pH pelo processo foto-Fenton. Condição inicial: $[\text{GEN}] = 2,0 \pm 6,3 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{HCTZ}] = 3,4 \pm 6,3 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{NAP}] = 3,5 \pm 6,3 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,7$ (natural dessa matriz).





Fonte: O Autor.

Assim, nesse trabalho, a concentração de 3,0 mg L^{-1} do catalisador Fe^{3+} foi ideal para a degradação dos fármacos pelo processo foto-Fenton. No entanto, é necessário definir a melhor concentração do ligante $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ para os próximos experimentos, com o intuito de encontrar as melhores condições experimentais do processo foto-Fenton na degradação dos compostos-alvo.

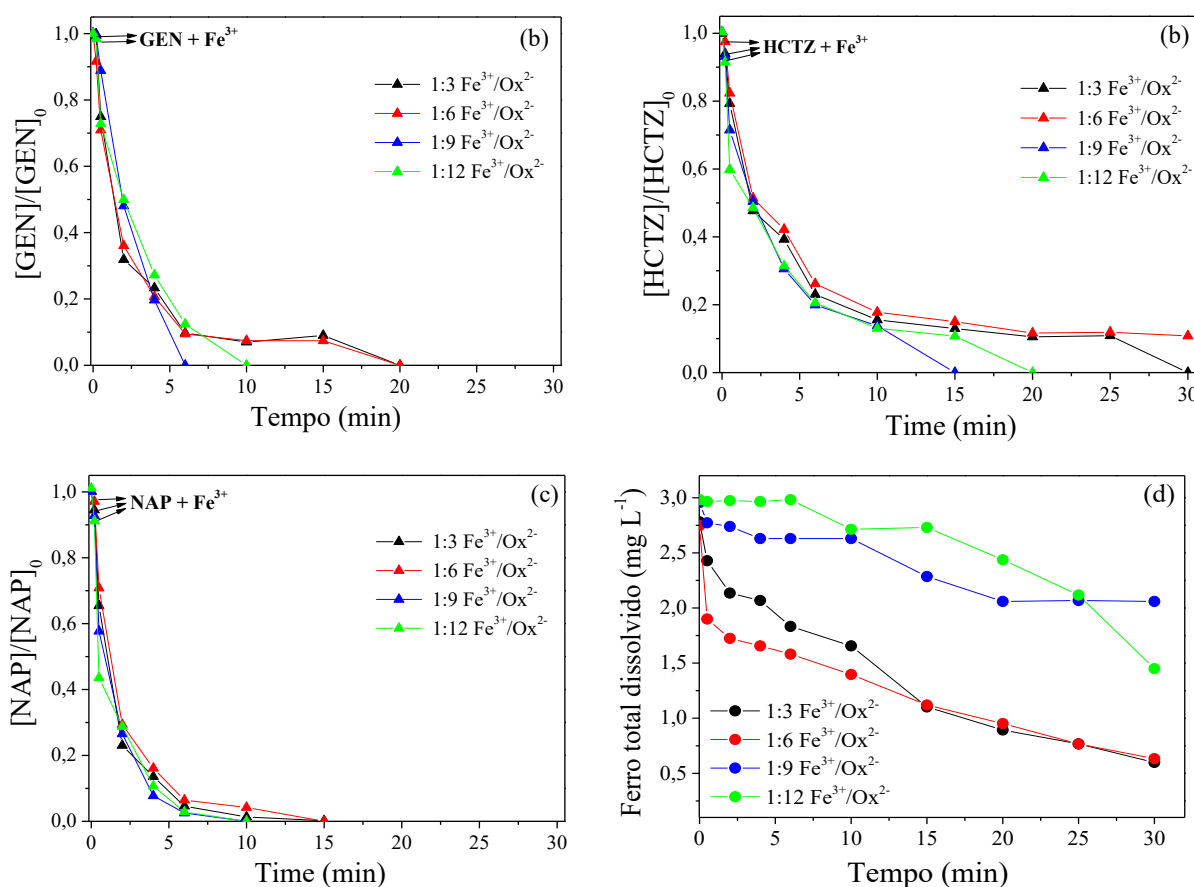
Amildon Ricardo e colaboradores (2018) verificaram que o aumento da concentração do FeOx melhorou a degradação do antibiótico cloranfenicol presente em água superficial, pelo processo foto-Fenton modificado. O aumento da concentração de Fe^{3+} de 32 para 48 $\mu\text{mol L}^{-1}$, melhorou a degradação desse antibiótico (2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$), de 70% para abaixo do LQ⁴² (< 0,24 $\mu\text{mol L}^{-1}$) no processo foto-Fenton modificado na presença de 44 $\mu\text{mol L}^{-1}$ H_2O_2 em pH 5,8, natural da água superficial - rio.

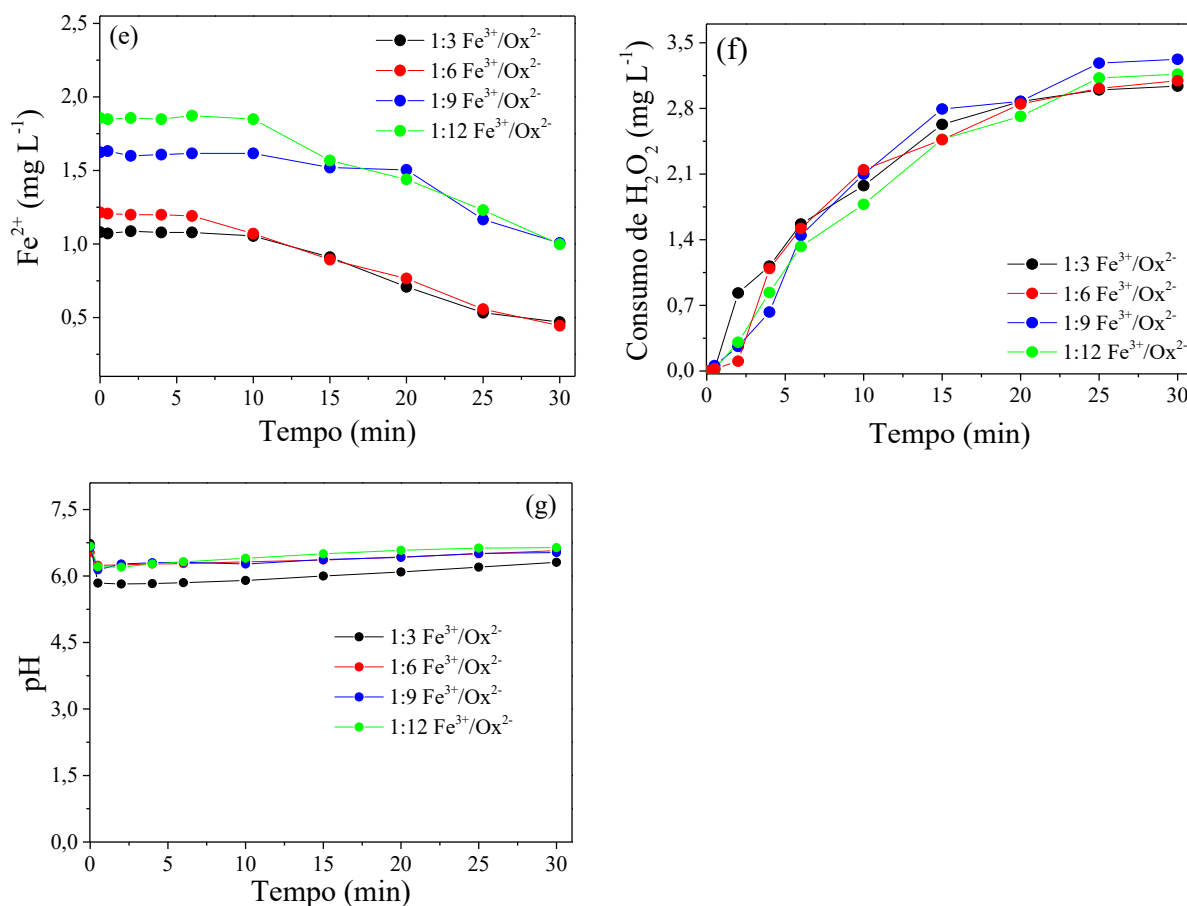
⁴² LQ – Limite de Quantificação – pág. 82

5.2.4 Efeito da concentração do ligante $C_2O_4^{2-}$ na degradação simultânea dos fármacos pelo processo foto-Fenton modificado

A adição do ligante $C_2O_4^{2-}$, no processo foto-Fenton com FeOx, pode melhorar a performance na degradação simultânea dos fármacos. Além disso, o aumento na concentração desse ligante, acima do valor da completa complexação com Fe^{3+} , afeta favoravelmente a reatividade do sistema, devido ao aumento na proporção de espécies fotoativas, tais como: $FeOx_2^-$ e $FeOx_3^-$ (CLARIZIA et al., 2017; GRAÇA; VELOSA; TEIXEIRA, 2017). Dessa forma, foi avaliado o efeito da adição do ligante $C_2O_4^{2-}$ na proporção de 1:3, 1:6, 1:9 e 1:12 em relação ao $Fe^{3+}/C_2O_4^{2-}$ para processo foto-Fenton modificado (Figura 41), na presença da concentração inicial de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 , $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} e pH 6,7 (natural da água superficial).

Figura 41 - Efeito da adição do ligante $C_2O_4^{2-}$ (a, b e c) na degradação simultânea dos fármacos sob estudo, (d) ferro total, (e) Fe^{2+} dissolvido, (f) consumo de H_2O_2 e (g) monitoramento do pH pelo processo foto-Fenton. Condição inicial: $[GEN] = 2,0 \pm 1,4 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[HCTZ] = 3,4 \pm 5,1 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[NAP] = 3,5 \pm 8,3 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 3,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$ e pH = 6,7.





Fonte: O Autor.

O aumento na adição do ligante oxalato, na proporção de 1:3 para 1:9 do $\text{Fe}^{3+}/\text{Ox}^{2-}$, melhora a cinética de degradação do GEN, HCTZ e NAP, alcançando 90%, 91% e 99% de degradação, respectivamente, após 15 min de reação (Figura 41a, b e c). No entanto, a adição do ligante na proporção de 1:6 do $\text{Fe}^{3+}/\text{Ox}^{2-}$ tem o mesmo desempenho do que a proporção 1:3 do $\text{Fe}^{3+}/\text{Ox}^{2-}$, para os três fármacos no processo foto-Fenton modificado (Figura 41a, b e c). Além disso, o aumento na adição do ligante na proporção de 1:12 em relação a 1:9 do $\text{Fe}^{3+}/\text{Ox}^{2-}$, diminui o desempenho na degradação para os três fármacos, pois o excesso do ligante $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ pode atuar como sequestrador de radicais hidroxila (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; MONTEAGUDO et al., 2010). A concentração do ferro total dissolvido e Fe^{3+} justifica o bom desempenho da proporção 1:9 e 1:12 (Figura 41d e 41e), pois a concentração do ferro total e Fe^{3+} diminuem mais lentamente quando comparados com as outras proporções. Este resultado está associado com capacidade do excesso do ligante complexar com os íons de ferro, liberados do complexo fotolisado ou atacado pelo radical hidroxila (CLARIZIA et al., 2017). O monitoramento do pH demonstra que o pH permaneceu constante em 6,4 durante todo o tratamento dos três fármacos (Figura 41g). Assim, os

resultados mostram que a adição do ligante melhora o desempenho do processo foto-Fenton modificado, pois o ligante complexa com os íons ferrosos gerados e diminui a precipitação em $\text{Fe}(\text{OH})_3$, em pH próximo a neutralidade (Figura 8a⁴³, 41d e 41e).

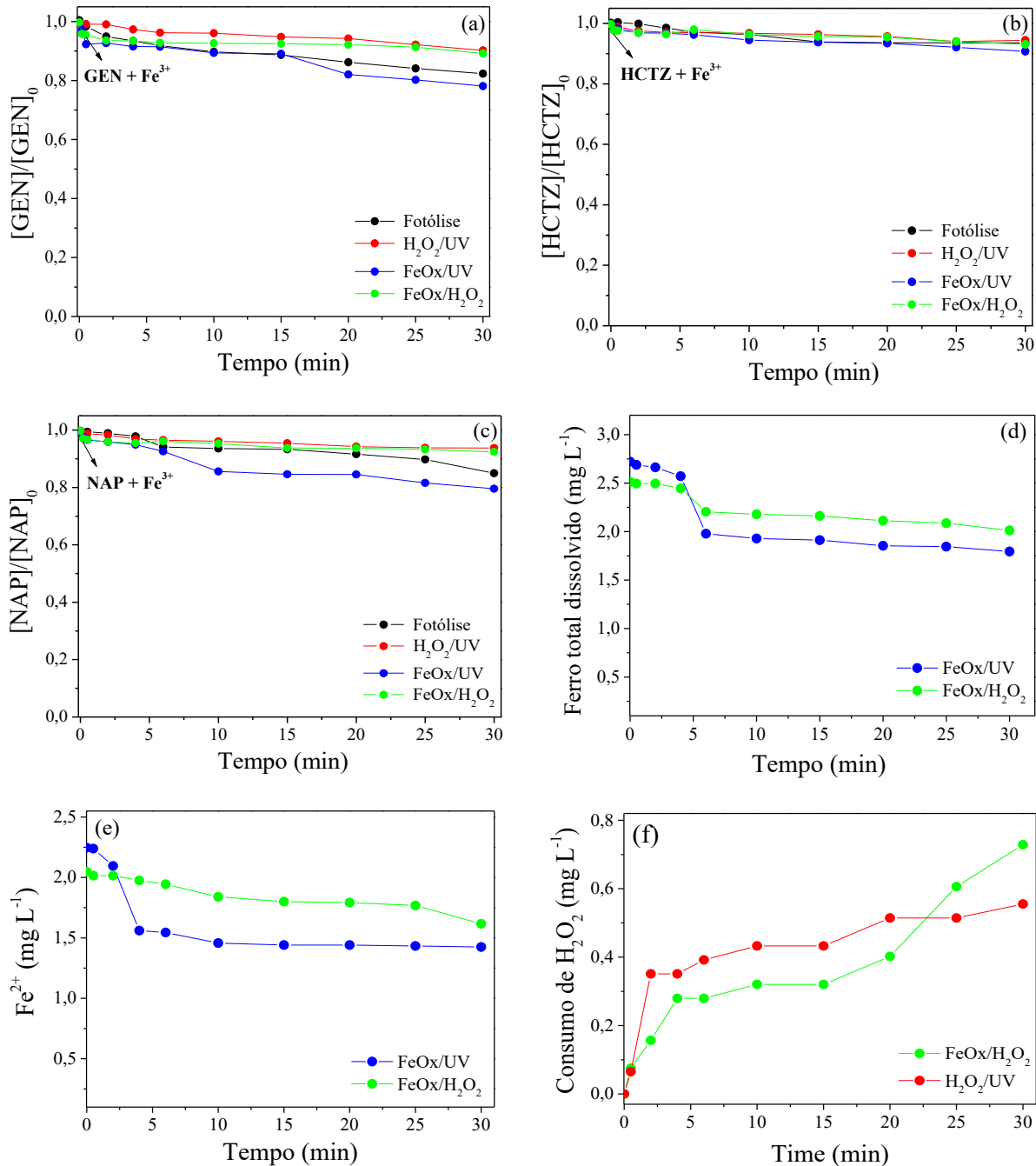
Portanto, a proporção de 1:9 do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Ox}^{2-}$ é suficiente para promover a melhor degradação dos GEN, NAP e HCTZ, pelo processo foto-Fenton modificado com FeOx em água superficial.

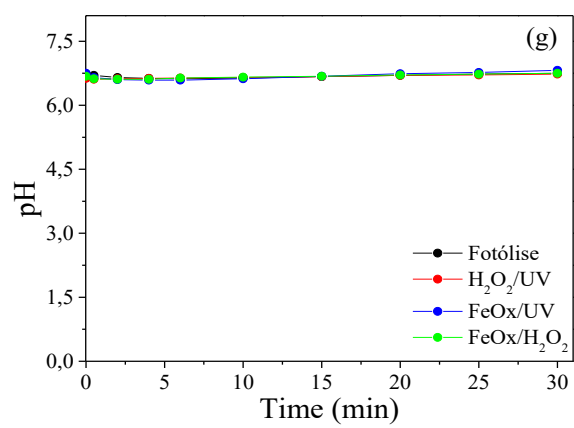
Gomes Junior e colaboradores (2018) notaram que a proporção 1:9 do $\text{Fe}^{3+}/\text{Ox}^{2-}$, no processo foto-Fenton modificado com FeOx, apresentou o melhor resultado de degradação para antibiótico ciprofloxacina, quando comparado com as outras proporções (1:3; 1:4,5; 1:9 e 1:12 do $\text{Fe}^{3+}/\text{Ox}^{2-}$). Assim, nessa condição foi possível alcançar 92% de remoção da ciprofloxacina ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) utilizando $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} (proveniente do FeOx), $940 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 e pH 6,5 em água desionizada.

Os experimentos controle (fotólise, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, FeOx/UV e FeOx/ H_2O_2) foram feitos para avaliar o efeito no decaimento dos fármacos nas situações testadas e comparar com o processo de degradação foto-Fenton modificado com FeOx (Figura 42). Como esperado, todos os experimentos controle apresentam baixa degradação dos fármacos, não ultrapassando a 20% no decaimento para os três fármacos (Figura 42a, b e c). Além disso, o baixo consumo de H_2O_2 também justifica o baixo decaimento dos fármacos nos experimentos controle (Figura 42f). Por outro lado, a concentração do ferro total dissolvido e Fe^{3+} diminui durante o processo de degradação, pois o pH de 6,7 da água superficial favorece a precipitação do ferro em $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Figura 8a, 42d e 42e), e esse pH permaneceu constante durante todo o tratamento dos três fármacos (Figura 42g). Portanto, esses experimentos controle justificam o bom desempenho na degradação dos fármacos pelo processo foto-Fenton modificado com FeOx.

⁴³ Figura 8a – pág. 49

Figura 42 - Experimentos controle (fotólise, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, FeOx/UV e $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$) na degradação simultânea dos fármacos (a, b e c) em água superficial sob estudo, (d) ferro total, (e) Fe^{2+} dissolvido, (f) consumo de H_2O_2 e (g) monitoramento do pH. Condições iniciais: $[\text{GEM}] = 2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{HCTZ}] = 3,1 \pm 2,8 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{NAP}] = 3,6 \pm 2,8 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,0 \pm 2,8 \times 10^{-2} \text{mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 3,0 \text{mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,7$.





Fonte: O Autor.

6 CONCLUSÕES

A otimização dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton, tais como: concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 , tipo do catalisador e pH, para a degradação simultânea dos fármacos em água desionizada foi efetuada e observa-se que a completa degradação dos fármacos foi alcançada, quando utilizadas as condições otimizadas de concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} e H_2O_2 , respectivamente, e o catalisador FeOx em pH 2,7, para 25 min de tratamento. Por outro lado, conclui-se também que durante o processo foto-Fenton clássico, os fármacos são degradados, preferencialmente, pelas reações Fenton, embora tenha ocorrido ligeira melhora na degradação dos fármacos na presença da irradiação.

Analisando os resultados da degradação simultânea e isolada dos fármacos, pelo processo foto-Fenton clássico, conclui-se que o tratamento é menos eficiente na mistura dos fármacos quando comparado com a degradação isolada de cada fármaco. Esse fenômeno está associado ao maior conteúdo de espécies de oxigênio reativa disponível na degradação isolada dos fármacos, quando comparado com a mistura de fármacos. Além disso, os resultados comprovaram que as degradações dos fármacos, pela reação Fenton clássica, obedecem à seguinte sequência de oxidação: $\text{NAP} > \text{HCTZ} \geq \text{GEN}$, sendo o NAP com maior facilidade de oxidação e o GEN com característica recalcitrante.

Por outro lado, as reações foto-Fenton apresentam eficiência limitada na degradação do GEN, devido à formação do complexo orgânico com ferro com baixa fotoatividade, como sugerido pelas análises do CLUE-EM. No entanto, quando utilizado o complexo ferrioxalato na reação induzida pelo processo foto-Fenton, um efeito sinérgico foi observado na degradação da GEN e dos outros fármacos estudados.

Embora, os resultados de degradação dos fármacos sejam promissores para o pH 2,7, no tratamento foto-Fenton com FeOx foi necessário avaliar o tratamento em pH próximo à neutralidade condizente com as matrizes ambientais, pois a etapa de acidificação e neutralização torna o processo dispendioso e inviável para o tratamento em larga escala. Consequentemente, o tratamento foto-Fenton modificado, no pH inicial 5,0, na presença de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro, proveniente do ferrioxalato, e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 alcançou completa degradação dos fármacos, após 60 min de tratamento para degradação dos fármacos estudados com a geração de produtos de degradação com baixa toxicidade, não ultrapassando a 25% de inibição para *Vibrio Fischeri* ao final do processo.

Em relação à água superficial, foi possível otimizar os parâmetros operacionais do processo foto-Fenton modificado com FeOx, tais como: concentração de Fe^{3+} e adição do

ligante $C_2O_4^{2-}$, para a degradação simultânea dos fármacos. Portanto, na condição otimizada foi alcançado a completa degradação dos fármacos, para a concentração de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} , $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 e a proporção de 1:9 do par Fe^{3+}/Ox^{2-} , em pH 6,7 (natural da matriz) com 15 min de tratamento.

Portanto, o processo foto-Fenton modificado apresentou bom desempenho, com um intervalo de tempo bastante curto, no tratamento da mistura de fármacos presente em água superficial. Além disso, há a formação de subprodutos com baixa toxicidade, sem contar nos reagentes utilizados na degradação que são baratos e de fácil disponibilidade, durante o tratamento dos fármacos em água desionizada. Deste modo, o processo foto-Fenton modificado é uma alternativa eficaz no tratamento de contaminantes orgânicos, pois trata o problema ambiental pela degradação e oxidação do contaminante a CO_2 e H_2O , além de diminuir a toxicidade e efeitos deletérios que o contaminante original pode apresentar. Por outro aspecto, esse tratamento pode ser acoplado aos processos convencionas (anteriormente ou posteriormente), potencializando e eliminando o contaminante recalcitrante e/ou não biodegradável presente nessas matrizes aquosas, nos quais os processos convencionas unicamente não são capazes de tratar, eliminar ou degradar.

7 ETAPAS FUTURAS POSSÍVEIS

Esse projeto de doutorado poderá ser explorado por outras vertentes, tais como:

- (i) Degradação simultânea dos fármacos NAP, GEN e HCTZ em outras matrizes ambientais reais (efluente de ETE e água do mar), pelo processo foto-Fenton modificado e valores de pH próximos à neutralidade;
- (ii) Estudo comparativo da degradação desses fármacos, para todas as matrizes aquosas avaliadas, pelo processo foto-Fenton com FeOx utilizando a radiação solar, em comparação com os experimentos de degradação com o processo foto-Fenton modificado empregando a radiação artificial;
- (iii) Verificar a evolução da ecotoxicidade para a bactéria *Vibrio fischeri*, além da cinética de degradação desses fármacos.

REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **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 bactérias liofilizadas. Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <<http://www.dmae.mg.gov.br/?pagina=Conteudo&id=766>>. Acesso em: 04 ago. 2018.

ABRAHAMSON, H. B.; REZVANI, A. B.; BRUSHMILLER, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids **Inorganica Chimica Acta**, v. 226, p. 117-127, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(94\)04077-X](https://doi.org/10.1016/0020-1693(94)04077-X)

AGUAS, Y.; HINCAPIE, M.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; POLO-LOPEZ, M. I. Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi (*Curvularia* sp.) in real urban wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 607-608, p. 1213-1224, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.085>

AL-QAIM, F. F.; ABDULLAH, M. P.; OTHMAN, M. R.; LATIP, J.; ZAKARIA, Z. Multi-residue analytical methodology-based liquid chromatography-time-of-flight-mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in surface water and effluents from sewage treatment plants and hospitals. **Journal of Chromatography A**, v. 1345, p. 139-153, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.025>

ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 46-51, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.009>

ALGHAMDI, A. F. Electrochemical oxidation behavior of hydrochlorothiazide on a glassy carbon electrode and its voltammetric determination in pharmaceutical formulations and biological fluids. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 22, n. 3, p. 363-369, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2013.12.003>

ALKHURAJI, T. S.; BOUKARI, S. O.; ALFADHL, F. S. Gamma irradiation-induced complete degradation and mineralization of phenol in aqueous solution: Effects of reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 328, p. 29-36, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.004>

ALVAREZ-CORENA, J. R.; BERGENDAHL, J. A.; HART, F. L. Advanced oxidation of five contaminants in water by UV/TiO₂: Reaction kinetics and byproducts identification. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 544-551, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.015>

AMILDON RICARDO, I.; PAIVA, V. A. B.; PANIAGUA, C. E. S.; TROVO, A. G. Chloramphenicol photo-Fenton degradation and toxicity changes in both surface water and a tertiary effluent from a municipal wastewater treatment plant at near-neutral conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 763-770, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.169>

ANDERSON, R. L.; BISHOP, W. E.; CAMPBELL, R. L. A review of the environmental and mammalian toxicology of nitrilotriacetic acid. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 15, n. 1, p. 1-102, 1985. DOI: <https://doi.org/10.3109/10408448509023766>

ARZATE, S.; GARCIA SANCHEZ, J. L.; SORIANO-MOLINA, P.; CASAS LOPEZ, J. L.; CAMPOS-MANAS, M. C.; AGUERA, A.; SANCHEZ PEREZ, J. A. Effect of residence time on micropollutant removal in WWTP secondary effluents by continuous solar photo-Fenton process in raceway pond reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 1114-1121, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.089>

ASCAR, L.; AHUMADA, I.; LOPEZ, A.; QUINTANILLA, F.; LEIVA, K. Nonsteroidal anti-inflammatory drug determination in water samples by HPLC-DAD under isocratic conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 7, p. 1160-1166, 2013. DOI: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130150>

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Degradation of phenol in aqueous solution by Fenton, sono-Fenton and sono-photo-Fenton methods. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 39, n. 2, p. 142-147, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/clen.201000072>

BARRETO, A.; LUIS, L. G.; SOARES, A. M. V. M.; PAIGA, P.; SANTOS, L. H. M. L. M.; DELERUE-MATOS, C.; HYLLAND, K.; LOUREIRO, S.; OLIVEIRA, M. Genotoxicity of gemfibrozil in the gilthead seabream (*Sparus aurata*). **Mutation Research Genetic Toxicology and Environmental**, v. 821, p. 36-42, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2017.05.011>

BATISTA, A. P. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – Iron complexation and substituent group. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 232, p. 8-13, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.01.016>

BENDZ, D.; PAXEUS, N. A.; GINN, T. R.; LOGE, F. J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 3, p. 195-204, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.012>

BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J.; ROLDAN, G.; CASAS, F. Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1149-1156, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.001>

BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; ACERO, J. L.; ROLDAN, G. Removal of selected pharmaceuticals in waters by photochemical processes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 8, p. 1186-1195, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.2156>

BENKELBERG, H. J.; WARNECK, P. Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: Wavelength dependence of OH and sod-quantum yields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 14, p. 5214–5221, 1995.

DOI: <https://doi.org/10.1021/j100014a049>

BERBERIDOU, C.; KITSIOU, V.; LAMBROPOULOU, D. A.; ANTONIADIS, A.; NTONOU, E.; ZALIDIS, G. C.; POULIOS, I. Evaluation of an alternative method for wastewater treatment containing pesticides using solar photocatalytic oxidation and constructed wetlands. **Journal of Environmental Management**, v. 195, n. 2, p. 133-139, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.010>

BERNABEU, A.; PALACIOS, S.; VICENTE, R.; VERCHER, R. F.; MALATO, S.; ARQUES, A.; AMAT, A. M. Solar photo-Fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 198, p. 65-72, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.056>

BORRELY, S. I. **Avaliação da redução da toxicidade de efluentes tratados por irradiação com feixe de elétrons, por meio de testes de toxicidade aqua**. 2001. 113f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

BOTTREL, S. E. C. **Avaliação da remoção da Etilenotriuréia (ETU) e 1,2,4-Triazol através de processos oxidativos avançados e adsorção**. 2012. 110f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

BOURGIN, M.; BOROWSKA, E.; HELBING, J.; HOLLENDER, J.; KAISER, H. P.; KIENLE, C.; MCARDILL, C. S.; SIMON, E.; GUNTEN, U. V. Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process O₃/H₂O₂: Kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water. **Water Research**, v. 122, p. 234-245, 2017.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.018>

BOYD, G. R.; REEMTSMA, H.; GRIMM, D. A.; MITRA, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. **Science of The Total Environment**, v. 311, n. 1-3, p. 135-149, 2003.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00138-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00138-4)

BRANDHUBER, P. J.; KORSHIN, G. **Methods for the detection of residual concentrations of hydrogen peroxide in advanced oxidation processes**. Alexandria: WateReuse Foundation, 2009. 90 p. ISBN 9781934183151.

BUENO, M. J. M.; GOMEZ, M. J.; HERRERA, S.; HERNANDO, M. D.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. 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.

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

CAHILL, M. G.; DINEEN, B. A.; STACK, M. A.; JAMES, K. J. A critical evaluation of liquid chromatography with hybrid linear ion trap-orbitrap mass spectrometry for the determination of acidic contaminants in wastewater effluents. **Journal of Chromatography A**, v. 1270, p. 88-95, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.09.095>

CAI, M. Q.; WANG, R.; FENG, L.; ZHANG, L. Q. Determination of selected pharmaceuticals in tap water and drinking water treatment plant by high-performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometer in Beijing, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 3, p. 1854-1867, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3473-8>

CALAMARI, D.; ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 7, p. 1241-1248, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/es020158e>

CAMPANHA, M. B.; AWAN, A. T.; DE SOUSA, D. N. R.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 7936-7947, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3929-x>

CANONICA, S. Oxidation of aquatic organic contaminants induced by excited triplet states. **Chimia**, v. 61, n. 10, p. 641-644, 2007. DOI: <https://doi.org/10.2533/chimia.2007.641>

CARACCIOLO, A. B.; TOPP, E.; GRENNI, P. Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 106, p. 25-35, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.11.040>

CARMONA, E.; ANDREU, V.; PICO, Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 484, p. 53-63, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.085>

CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; CALAMARI, D.; FANELLI, R.; ZUCCATO, E. A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters. **Journal of Chromatography A**, v. 1092, n. 2, p. 206-215, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.07.012>

CATALA, M.; DOMINGUEZ-MORUECO, N.; MIGENS, A.; MOLINA, R.; MARTINEZ, F.; VALCARCEL, Y.; MASTROIANNI, N.; LOPEZ DE ALDA, M.; BARCELO, D.; SEGURA, Y. Elimination of drugs of abuse and their toxicity from natural waters by photo-Fenton treatment. **Science of the Total Environment**, v. 520, p. 198-205, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.042>

CHEN, C. Y.; WU, P. S.; CHUNG, Y. C. Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water. **Bioresour Technol**, v. 100, n. 19, p. 4531-4534, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.020>

CHEN, Y.; LIU, Z.; WANG, Z.; XUE, M.; ZHU, X.; TAO, T. Photodegradation of propranolol by Fe(III)-citrate complexes: Kinetics, mechanism and effect of environmental media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 202-208, 2011.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.081>

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358-371, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for examination of water & wastewater**, 21. ed. Washington: American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), 2005. 1200 p.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. Altera dispositivos da resolução n° 357, de 17 de março de 2005, que regulamenta as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água receptores. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 mai. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 25 jun. 2018.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 04 ago. 2018.

CONTE, L. O.; SCHENONE, A. V.; ALFANO, O. M. Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in aqueous medium at pH conditions close to neutrality. **Journal of Environmental Management**, v. 170, p. 60-69, 2016.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.002>

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000700038>

CROUSE, B. A.; GHOSHASTIDAR, A. J.; TONG, A. Z. The presence of acidic and neutral drugs in treated sewage effluents and receiving waters in the Cornwallis and Annapolis River watersheds and the Mill Cove sewage Treatment Plant in Nova Scotia, Canada. **Environmental Research**, v. 112, p. 92-99, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2011.11.011>

DA COSTA, E. P. **Degradação de Carbendazim em água por foto-fenton solar em um fotorreator semipiloto do tipo RPR**. 2017. 92f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

DA COSTA FILHO, B. M.; DA SILVA, V. M.; SILVA J. O.; MACHADO, A. E. M.; TROVO, A. G. Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: Biodegradability and toxicity assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 174, p. 71-78, 2016.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.03.019>

DA ROCHA, O. R. S.; DANTAS, R. F.; BEZERRA DUARTE, M. M. M.; LIMA DUARTE, M. M.; DA SILVA, V. L. Solar photo-Fenton treatment of petroleum extraction wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 28-30, p. 5785-5791, 2013.

DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.792136>

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; MOHAMMADI, M. K. A.; DORRAJI, M. S. S. UV/H₂O₂ treatment of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling. **Desalination**, v. 230, n. 1-3, p. 16-26, 2008.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.012>

DANTAS, T. L. P.; MENDONÇA, V. P.; JOSE, H. J.; RODRIGUES, A. E.; MOREIRA, R. F. P. M. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1-2, p. 77-82, 2006.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.016>

DE LA CRUZ, N.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L. F.; PULGARIN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1947-1957, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.014>

DE LA OBRA, I.; PONCE-ROBLES, L.; MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ PEREZ, J. A. Microcontaminant removal in secondary effluents by solar photo-Fenton at circumneutral pH in raceway pond reactors. **Catalysis Today**, v. 287, p. 10-14, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.028>

DE LAAT, J.; LE, T. G. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 1-2, p. 137-146, 2006.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.008>

DE LAAT, J.; LE, T. G. Kinetics and modeling of the Fe(III)/H₂O₂ system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 1811-1818, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/es0493648>

DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. **Water Research**, v. 61, p. 232-42, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.033>

DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; SIMOES, A. S. M.; TOSCANO, I. A. S.; LOFRANO, G.; CRUZ, A.; ESPLUGAS, S. Atrazine removal in municipal secondary effluents by Fenton and photo-Fenton treatments. **Chemical Engineering & Technology**, v. 36, n. 12, p. 2155-2162, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201300135>

DE OLIVEIRA, M. A.; YOSHIDA, M. I.; DA SILVA, D. C. G. M. Quality evaluation of pharmaceutical formulations containing Hydrochlorothiazide. **Molecules**, v. 19, n. 10, p. 16824-16836, 2014. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules191016824>

DERLE, D. V.; GUJAR, K. N.; SAGAR, B. S. H. Adverse effects associated with the use of nonsteroidal anti-inflammatory drugs: An overview. **Indian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 68, n. 4, p. 409-414, 2006. DOI: <https://doi.org/10.4103/0250-474X.27809>

DEVI, L. G.; MUNIKRISHNAPPA, C.; NAGARAJ, B.; RAJASHEKHAR, K. E. Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 374-375, p. 125-131, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.023>

DIAS, I. N.; SOUZA, B. S.; PEREIRA, J. H. O. S.; MOREIRA, F. C.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 302-313, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.020>

DMAE – DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTO, **Água – Sistema de tratamento da estação de tratamento de água ETA Bom Jardim**. Disponível em: <<http://www.dmae.mg.gov.br/?pagina=Conteudo&id=766>>. Acesso em: 04 ago. 2018.

DOLL, T. E.; FRIMMEL, F. H. Fate of pharmaceuticals - photodegradation by simulated solar UV-light. **Chemosphere**, v. 52, n. 10, p. 1757-1769, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00446-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00446-6)

DULOVA, N.; KATTEL, E.; TRAPIDO, M. Degradation of naproxen by ferrous ion-activated hydrogen peroxide, persulfate and combined hydrogen peroxide/persulfate processes: The effect of citric acid addition. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 254-263, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.006>

ESTRADA-ARRIAGA, E. B.; CORTES-MUNOZ, J. E.; GONZALEZ-HERRERA, A.; CALDERON-MOLGORA, C. G.; DE LOURDES RIVERA-HUERTA, M.; RAMIREZ-CAMPEROS, E.; MONTELLANO-PALACIOS, L.; GELOVER-SANTIAGO, S. L.; PEREZ-CASTREJON, S.; CARDOSO-VIGUEROS, L.; MARTIN-DOMINGUEZ, A.; GARCIA-SANCHEZ, L. Assessment of full-scale biological nutrient removal systems upgraded with physico-chemical processes for the removal of emerging pollutants present in wastewaters from Mexico. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 1172-1182, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.118>

ESWARI, P.; KAVITHA, S.; KALIAPPAN, S.; YEOM, I. T.; BANU, J. R. Enhancement of sludge anaerobic biodegradability by combined microwave-H₂O₂ pretreatment in acidic conditions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 13, p. 13467-13479, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6543-2>

FARICELLI, C. F. **Seguidor solar para sistemas fotovoltaicos**. 2008. 113 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <http://sites.poli.usp.br/d/pme2600/2008/Trabalhos%20finais/TCC_040_2008.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2018.

FASNABI, P. A.; MADHU, G.; SOLOMAN, P. A. Removal of acetamiprid from wastewater by Fenton and photo-Fenton processes - Optimization by response surface methodology and kinetics. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 44, n. 6, p. 728-737, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/clen.201400131>

FAUST, B. C.; ZEPP, R. G. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 2517-2522, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1021/es00048a032>

FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment**, v. 24, n. 1, p. 79-89, 1990. DOI: [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90443-Q](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90443-Q)

FENG, W.; NANSHENG, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1137-1147, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00024-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00024-2)

FENTON, H. J. H. Oxidation of certain organic acids in the presence of ferrous salts. **Proceedings of the Chemical Society**, v. 15, p. 224-230, 1899. DOI: <https://doi.org/10.1039/CT9007700069>

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of Chemical Society Transactions**, v. 65, p. 899-910, 1894. DOI: <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>

FERNANDEZ, C.; BELTRAN, E. M.; TARAZONA, J. V. Reference Module in Biomedical Sciences - Encyclopedia of Toxicology. In: CAPLAN, M. J. (Ed.). **Pharmaceuticals effects in the environment**. 3. ed. New York: Elsevier, 2014. p. 844-848.

FERRER-AGUIRRE, A.; ROMERO-GONZALEZ, R.; VIDAL, J. L.; FRENICH, A. G. Simple and quick determination of analgesics and other contaminants of emerging concern in environmental waters by on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1446, p. 27-33, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.04.009>

GANIYU, S. O.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; CRETIN, M.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 891-914, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.059>

GEORGI, A.; KOPINKE, F.-D. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, n. 1-2, p. 9-18, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.11.014>

GHEORGHE, S.; PETRE, J.; LUCACIU, I.; STOICA, C.; NITA-LAZAR, M. Risk screening of pharmaceutical compounds in Romanian aquatic environment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 6, p. 379-394, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5375-3>

GILMAN, A. G. **Goodman & Gilman's - The pharmacological basis of therapeutics**. 11. ed. Rio de Janeiro: McGraw-Hill Interamericana, 2006. 1821 p.

GIMENO, O.; GARCIA-ARAYA, J. F.; BELTRAN, F. J.; RIVAS, F. J.; ESPEJO, A. Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 12-20, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.022>

GOMES JUNIOR, O.; SILVA, V. M.; MACHADO, A. E. H.; SIRTORI, C.; LEMOS, C. R.; FREITAS, A. M.; TROVO, A. G. Correlation between pH and molar iron/ligand ratio during ciprofloxacin degradation by photo-Fenton process: Identification of the main transformation products. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 20-26, 2018.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.041>

GRAÇA, C. A. L.; VELOSA, A. C. & TEIXEIRA A. C. S. C. Role of Fe(III)-carboxylates in AMZ photodegradation: A response surface study based on a Doehlert experimental design. **Chemosphere**, v. 184, p. 981-991, 2017.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.013>

HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A New sensitive chemical actinometer. II. potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 235, n. 1203, p. 518-536, 1956.

DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0102>

HENG, G. C.; ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Optimization of photo-Fenton treatment of mature landfill leachate. **Nature, Environment and Pollution Technology**, v. 11, n. 1, p. 65-72, 2012.

HENRIQUES, J. F.; ALMEIDA, A. R.; ANDRADE, T.; KOBAYASHI, O.; GOLOVKO, O.; SOARES, A. M.; OLIVEIRA, M.; DOMINGUES, I. Effects of the lipid regulator drug gemfibrozil: A toxicological and behavioral perspective. **Aquatic Toxicology**, v. 170, p. 355-364, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.09.017>

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 11, p. 3473-3481, 2009.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.02.009>

HOMEM, V.; ALVES, A.; SANTOS, L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 24, p. 6272-6280, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.058>

HUANG, W.; BRIGANTE, M.; WU, F.; HANNA, K.; MAILHOT, G. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 239, p. 17-23, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.04.018>

INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **DOQ-CGCRE-008**: Orientação sobre validação de métodos analíticos: Documento de caráter orientativo. Rio de Janeiro, 2011.

ISIDORI, M.; NARDELLI, A.; PASCARELLA, L.; RUBINO, M.; PARRELLA, A. Toxic and genotoxic impact of fibrates and their photoproducts on non-target organisms. **Environment International**, v. 33, n. 5, p. 635-641, 2007.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.01.006>

JEONG, J.; YOON, J. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. **Water Research**, v. 39, n. 13, p. 2893-2900, 2005.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.014>

JIANG, J.; BANK, J. F.; SCHOLES, C. P. Subsecond time-resolved spin trapping followed by stopped-flow EPR of Fenton reaction products. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 4142-4146, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00064a038>

JONES, O. A.; LESTER, J. N.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: A threat to drinking water? **Trends Biotechnology**, v. 23, n. 4, p. 163-7, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.02.001>

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. Degradation of phenol and trichlorophenol by heterogeneous photo-Fenton process using Granular Ferric Hydroxide®: comparison with homogeneous system. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 3, p. 927-936, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0922-y>

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. **Water Research**, v. 39, n. 13, p. 3062-3072, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.011>

KIM, S. M.; VOGELPOHL, A. Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-process. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. 2, p. 187-191, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199802\)21:2<187::AID-CEAT187>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199802)21:2<187::AID-CEAT187>3.0.CO;2-H)

KLAMERTH, N.; MALATO, S.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-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, n. 2, p. 833-840, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.008>

KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. Degradation of fifteen emerging contaminants at microg L(-1) initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 545-554, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.059>

KLAMERTH, N.; MIRANDA, N.; MALATO, S.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALDONADO, M. I.; CORONADO, J. M. Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1-2, p. 124-130, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.024>

KNEPPER, T. P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 708-724, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01008-2](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01008-2)

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1021/es011055j>

KONG, X. J.; WU, Z. H.; REN, Z. R.; GUO, K. H.; HOU, S. D.; HUA, Z. C.; LI, X. C.; FANG, J. Y. Degradation of lipid regulators by the UV/chlorine process: Radical mechanisms, chlorine oxide radical (ClO[•])-mediated transformation pathways and toxicity changes. **Water Research**, v. 137, p. 242-250, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.004>

KOSJEK, T.; HEATH, E.; KOMPARE, B. Removal of pharmaceutical residues in a pilot wastewater treatment plant. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 4, p. 1379-87, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0969-1>

KOSJEK, T.; HEATH, E.; KRBAVCIC, A. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. **Environment International**, v. 31, n. 5, p. 679-85, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.12.001>

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R. Chemical actinometry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 12, p. 2105-2146, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200476122105>

KUMA, K.; NAKABAYASHI, S.; MATSUNAGA, K. Photoreduction of Fe(III) by hydroxycarboxylic acids in seawater. **Water Research**, v. 29, n. 6, p. 1559-1566, 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00289-J](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00289-J)

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp204364a>

LAL, K.; GARG, A. Utilization of dissolved iron as catalyst during Fenton-like oxidation of pretreated pulping effluent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 766-774, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.005>

LANGFORD, C. H.; CAREY, J. H. The charge transfer photochemistry of the hexaaquoiron(III) ion, the chloropentaaquoiron(III) ion, and the μ -Dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 53, n. 16, p. 2430-2435, 1975. DOI: <https://doi.org/10.1139/v75-344>

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>

LI, R.; LIU, Y.; MU, R.; CHENG, W.; OGNIER, S. Evaluation of pulsed corona discharge plasma for the treatment of petroleum-contaminated soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1450-1458, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7929-x>

LI, W.; NANABOINA, V.; CHEN, F.; KORSHIN, G. V. Removal of polycyclic synthetic musks and antineoplastic drugs in ozonated wastewater: Quantitation based on the data of differential spectroscopy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 242-250, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.035>

LI, W.; NANABOINA, V.; ZHOU, Q.; KORSHIN, G. V. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. **Water Research**, v. 46, n. 2, p. 403-412, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.002>

LIU, Z. H.; KANJO, Y.; MIZUTANI, S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment - Physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 2, p. 731-748, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.039>

LOPEZ, A. V.; LOPEZ, K. H.; GIANNAKIS, S.; BENITEZ, N. Effect of reactor material and its reuse on photo-Fenton process efficiency at near-neutral pH: Alterations in E. coli inactivation and resorcinol degradation kinetics in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 344, p. 228-237, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.019>

MACHULEK Jr., A.; QUINA, F. H.; GOZZI, F., SILVA, V. O.; FRIEDRICH, L. C.; MORAES, J. E. F. Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. In: Dr. PUZYN, T. (Ed.). **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention: Environmental and Analytical Update**. Croatia: Rijeka, 2012. p. 271-292. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-ten-years-after-the-stockholm-convention-environmental-and-analytical-update/fundamental-mechanistic-studies-of-the-photo-fenton-reaction-for-the-degradation-of-organic-pollutan>>. Acesso em: 15 jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.5772/30995>

MADHAVAN, J.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 202-208, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.064>

MAGARIO, I.; GARCIA EINSCHLAG, F. S.; RUEDA, E. H.; ZYGADLO, J.; FERREIRA, M. L. Mechanisms of radical generation in the removal of phenol derivatives and pigments using different Fe-based catalytic systems. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 352, p. 1-20, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.006>

MALATO, S.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>

MALI, T. Explore os remédios mais consumidos do mundo. **Galileu**, n. 262, maio 2013. Disponível em: <<http://revistagalileu.globo.com/Revista/Common/0,,EMI338549-17805,00-EXPLORE+OS+REMEDIOS+MAIS+CONSUMIDOS+DO+MUNDO.html>>. Acesso em: 07 jul. 2018.

MANAHAN, S. E. O tratamento da água. In: _____. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2013. cap. 8, p. 233-277.

MARSON, E. O.; PAIVA, V. A. B.; GONCALVES, B. R.; GOMES JUNIOR, O.; BORGES NETO, W.; MACHADO, A. E. H.; TROVO, A. G. Degradation of Direct Red 81 mediated by Fenton reactions: Multivariate optimization, effect of chloride and sulfate, and acute ecotoxicity assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6176-6186, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6977-6>

MATAMOROS, V.; ARIAS, C. A.; NGUYEN, L. X.; SALVADO, V.; BRIX, H. Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland. **Chemosphere**, v. 88, n. 9, p. 1083-1089, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.048>

MELO, S. A. S.; TROVO, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes. **Quimica Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>

MENDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J. Degradation of the emerging contaminant Ibuprofen in water by photo-Fenton. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 589-595, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.009>

MENDONÇA, V. S.; LIMA, G.; SANTIAGO, A. C. B.; FERREIRA, M. C. S. Avaliação da toxicidade aguda por fotobactérias (*Vibrio fischeri*) e microcrustáceos (*Daphnia magna*) ocasionado pelo lançamento de efluentes industriais no riacho algodoais situado no Cabo de Santo Agostinho - PE. 2005. Trabalho apresentado ao 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, 2005. Não publicado.

MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; MICHAEL, C.; VARELA, A. R.; KYRIAKOU, S.; MANAIA, C. M.; FATTA-KASSINOS, D. Solar photo-Fenton process on the abatement of antibiotics at a pilot scale: Degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of antibiotic resistant enterococci. **Water Research**, v. 46, n. 17, p. 5621-5634, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.049>

MICO, M. M.; BACARDIT, J.; MALFEITO, J.; SANS, C. Enhancement of pesticide photo-Fenton oxidation at high salinities. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132-133, p. 162-169, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.016>

MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; AGUERA, A.; SANCHEZ PEREZ, J. A.; MALATO, S. Strategies for reducing cost by using solar photo-Fenton treatment combined with nanofiltration to remove microcontaminants in real municipal effluents: Toxicity and economic assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 161-170, 2017.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.031>

MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; SANCHEZ PEREZ, J. A.; MALATO, S. Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH. **Water Research**, v. 64, p. 23-31, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.032>

MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes - A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665-688, 2017.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>

MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation: A review. **Sustainable Cities and Society**, v. 27, p. 407-418, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scs.2016.08.004>

MOLDOVAN, Z. Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. **Chemosphere**, v. 64, n. 11, p. 1808-1817, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.003>

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, v. 35, n. 5, p. 803-814, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.10.008>

MONTEAGUDO, J. M.; DURAN, A.; CULEBRADAS, R.; SAN MARTIN, I.; CARNICER, A. Optimization of pharmaceutical wastewater treatment by solar/ferrioxalate photo-catalysis. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 210-219, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.013>

MONTEAGUDO, J. M.; DURAN, A.; AGUIRRE, M.; SAN MARTIN, I. Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 702-709, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.029>

MOREIRA, F. C.; SOLER, J.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 105, p. 251-263, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.036>

NADAIS, H.; LI, X.; ALVES, N.; COURAS, C.; ANDERSEN, H. R.; ANGELIDAKI, I.; ZHANG, Y. Bio-electro-Fenton process for the degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewater **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 401-410, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.014>

NATIONAL SCIENCE FOUNDATION, **Bioluminescent marine bacterium**, Disponível em: <https://www.nsf.gov/news/mmg/mmg_disp.jsp?med_id=51885>. Acesso em: 04 ago. 2018.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)

NICHELA, D. A.; BERKOVIC, A. M.; COSTANTE, M. R.; JULIARENA, M. P.; GARCIA EINSCHLAG, F. S. Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II)- and Fe(III)-based systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1148-1157, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.002>

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVO, A. G.; SILVA, M. R. A. D.; VILLA, R. D. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Quimica Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A.; TROVO, A. G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 384-392, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.02.019>

NOWACK, B. Chelating agents and the environment. **Environmental Pollution**, v. 153, n. 1, p. 1-2, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.12.016>

ORTEGA-LIEBANA, M. C.; SANCHEZ-LOPEZ, E.; HIDALGO-CARRILLO, J.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; URBANO, F. J. A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 127, p. 316-322, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.036>

OU, X.; QUAN, X.; CHEN, S.; ZHANG, F.; ZHAO, Y. Photocatalytic reaction by Fe(III)-citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 197, n. 2-3, p. 382-388, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.02.001>

PAL, A.; GIN, K. Y.; LIN, A. Y.; REINHARD, M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. **Science of The Total Environment**, v. 408, n. 24, p. 6062-6069, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>

PAPOUTSAKIS, S.; MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; GARCIA SANCHEZ, J. L.; PULGARIN, C.; MALATO, S. Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach. **Catalysis Today**, v. 252, p. 61-69, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.005>

PARK, S.; LEE, W. M Removal of selected pharmaceuticals and personal care products in reclaimed water during simulated managed aquifer recharge. **Science of the Total Environment**, v. 640-641, p. 671-677, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.221>

PATROLECCO, L.; ADEMOLLO, N.; GRENNI, P.; TOLOMEI, A.; BARRA CARACCIOLO, A.; CAPRI, S. Simultaneous determination of human pharmaceuticals in water samples by solid phase extraction and HPLC with UV-fluorescence detection. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 165-171, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.035>

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>

PEREIRA, A. M.; SILVA, L. J.; MEISEL, L. M.; LINO, C. M.; PENA, A. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: Geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. **Environmental Research**, v. 136, p. 108-19, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.09.041>

PHILLIPS, P. J.; SMITH, S. G.; KOLPIN, D. W.; ZAUGG, S. D.; BUXTON, H. T.; FURLONG, E. T.; ESPOSITO, K.; STINSON, B. Pharmaceutical formulation facilities as sources of opioids and other pharmaceuticals to wastewater treatment plant effluents. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 13, p. 4910-4916, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/es100356f>

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

DOI: <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe(III)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide **Environmental Science & Technology**, v. 26, p. 944-951, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1021/es00029a012>

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53-69, 2015.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>

PRIETO-RODRIGUEZ, L.; OLLER, I.; KLAMERTH, N.; AGUERA, A.; RODRIGUEZ, E. M.; MALATO, S. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 47, n. 4, p. 1521-1528, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.002>

PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 834-842, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.053>

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 831-841, 2009.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.043>

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>

RICHARDSON, S. D. Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 12, p. 4742-4774, 2010.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ac101102d>

ROBERTS, J.; KUMAR, A.; DU, J.; HEPPLWHITE, C.; ELLIS, D. J.; CHRISTY, A. G.; BEAVIS, S. G. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. **Science of The Total Environment**, v. 541, p. 1625-1637, 2016.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.145>

RODRIGUES, K. L. T.; SANSON, A. L.; QUARESMA, A. V.; GOMES, R. P.; SILVA, G. A.; AFONSO, R. J. C. F. Chemometric approach to optimize the operational parameters of ESI for the determination of contaminants of emerging concern in aqueous matrices by LC-IT-TOF-HRMS. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 242-249, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.06.017>

ROSAL, R.; RODRIGUEZ, A.; PERDIGON-MELON, J. A.; PETRE, A.; GARCIA-CALVO, E.; GOMEZ, M. J.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 578-588, 2010.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.004>

RUALES-LONFAT, C.; BARONA, J. F.; SIENKIEWICZ, A.; VELEZ, J.; BENITEZ, L. N.; PULGARIN, C. Bacterial inactivation with iron citrate complex: A new source of dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 379-390, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.030>

SANTOS, L. H.; ARAUJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1-3, p. 45-95, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>

SANTOS, L. V.; MEIRELES, A. M.; LANGE, L. C. Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H₂O₂. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 8-12, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.021>

SCHRODER, H. F.; GEBHARDT, W.; THEVIS, M. Anabolic, doping, and lifestyle drugs, and selected metabolites in wastewater--detection, quantification, and behaviour monitored by high-resolution MS and MS(n) before and after sewage treatment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, n. 3, p. 1207-1229, 2010.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3958-3>

SCHULTZ, M. M.; FURLONG, E. T.; KOLPIN, D. W.; WERNER, S. L.; SCHOENFUSS, H. L.; BARBER, L. B.; BLAZER, V. S.; NORRIS, D. O.; VAJDA, A. M. Antidepressant pharmaceuticals in two U.S. effluent-impacted streams: Occurrence and fate in water and sediment, and selective uptake in fish neural tissue. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 6, p. 1918-1925, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/es9022706>

SEHONOVA, P.; PLHALOVA, L.; BLAHOVA, J.; DOUBKOVA, V.; PROKES, M.; TICHY, F.; FIORINO, E.; FAGGIO, C.; SVOBODOVA, Z. Toxicity of naproxen sodium and its mixture with tramadol hydrochloride on fish early life stages. **Chemosphere**, v. 188, p. 414-423, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.151>

SERAGHNI, N.; BELATTAR, S.; MAMERI, Y.; DEBBACHE, N.; SEHILI, T. Fe(III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1-10, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1155/2012/630425>

SHU, Z.; BOLTON, J. R.; BELOSEVIC, M.; DIN, M. G. E. Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Water Research**, v. 47, n. 8, p. 2881-2889, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.045>

SILVA, B. C.; PERINI, J. A. L.; NOGUEIRA, R. F. P. Influence of dihydroxybenzenes on Paracetamol and Ciprofloxacin degradation and iron(III) reduction in Fenton processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6157-6164, 2017.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6402-1>

SILVA, J. O.; SILVA, V. M.; CARDOSO, V. L.; MACHADO, A. E. H.; TROVO, A. G. Treatment of sanitary landfill leachate by photo-Fenton process: Effect of the matrix composition. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 12, p. 2264-2272, 2016. DOI: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160120>

SILVA, M. R.; VILEGAS, W.; ZANONI, M. V.; NOGUEIRA, R. F. P. Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: Iron complexation and initial intermediates. **Water Research**, v. 44, n. 12, p. 3745-3753, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.025>

SINGH, K. P.; RAI, P.; SINGH, A. K.; VERMA, P.; GUPTA, S. Occurrence of pharmaceuticals in urban wastewater of north Indian cities and risk assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 10, p. 6663-6682, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3881-8>

SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; GERNJAK, W.; MALATO, S.; LOPEZ, A.; AGUERA, A. Solar photo-Fenton degradation of Nalidixic acid in waters and wastewaters of different composition. Analytical assessment by LC-TOF-MS. **Water Research**, v. 45, n. 4, p. 1736-1744, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.023>

SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; AGUERA, A.; MALATO, S. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 661-668, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.013>

SNYDER, S. A.; ADHAM, S.; REDDING, A. M.; CANNON, F. S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E. C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, n. 1-3, p. 156-181, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.052>

SOARES, P. A.; BATALHA, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 120-131, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.032>

SOUZA, B. M.; DEZOTTI, M. W. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 448-457, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.111>

SOUZA, D. R. D.; TROVO, A. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SILVA, M. A. A.; MACHADO, A. E. H. Degradation of the commercial herbicide Glyphosate by photo-Fenton process: Evaluation of kinetic parameters and toxicity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 9, p. 1451-1460, 2013. DOI: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130185>

STARLING, M.; DOS SANTOS, P. H. R.; DE SOUZA, F. A. R.; OLIVEIRA, S. C.; LEO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Application of solar photo-Fenton toward toxicity removal and textile wastewater reuse. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 14, p. 12515-12528, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7395-5>

STRBAC, D.; AGGELOPOULOS, C. A.; STRBAC, G.; DIMITROPOULOS, M.; NOVAKOVIC, M.; IVETIC, T.; YANNOPOULOS, S. N. Photocatalytic degradation of Naproxen and Methylene blue: Comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 174-183, 2018.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.10.007>

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R. D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p. 135-141, 1999.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00339-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00339-8)

TANDY, S.; BOSSART, K.; MUELLER, R.; RITSCHER, J.; HAUSER, L.; SCHULIN, R.; NOWACK, B. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 3, p. 937-944, 2004.

DOI: <https://doi.org/10.1021/es0348750>

TOBAJAS, M.; BELVER, C.; RODRIGUEZ, J. J. Degradation of emerging pollutants in water under solar irradiation using novel TiO₂-ZnO/clay nanoarchitectures. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 596-606, 2017.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.002>

TONY, M. A.; PURCELL, P. J.; ZHAO, Y. Oil refinery wastewater treatment using physicochemical, Fenton and photo-Fenton oxidation processes. **Journal of Environmental Science and Health, Part A - Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 47, n. 3, p. 435-440, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.646136>

TROVO, A. G.; HASSAN, A. K.; SILLANPAA, M.; TANG, W. Z. Degradation of Acid Blue 161 by Fenton and photo-Fenton processes. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 1, p. 147-158, 2015.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0854-6>

TROVO, A. G.; PAIVA, V. A. B.; COSTA FILHO, B. M.; MACHADO, A. E. H.; OLIVEIRA, C. A.; SANTOS, R. O.; DANIEL, D. Photolytic degradation of Chloramphenicol in different aqueous matrices using artificial and solar radiation: Reaction kinetics and initial transformation products. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 2007-2015, 2014. DOI: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140185>

TROVO, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALATO, S. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5374-5380, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.015>

USP TECHNOLOGIES, **Titanium oxalate (Spectrophotometric)**. Disponível em: <<http://www.h2o2.com/technical-library/analytical-methods/default.aspx?pid=71&name=Titanium-Oxalate-Spectrophotometric>>. Acesso em: 04 ago. 2018.

VALCARCEL, Y.; ALONSO, S. G.; RODRIGUEZ-GIL, J. L.; MAROTO, R. R.; GIL, A.; CATALA, M. Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain. **Chemosphere**, v. 82, n. 7, p. 1062-1071, 2011.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.041>

VELO-GALA, I.; PIRAN-MONTANO, J. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; SANCHEZ-POLO, M.; MOTA, A. J. Advanced oxidation processes based on the use of UVC and simulated solar radiation to remove the antibiotic tinidazole from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 605-617, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.102>

VELOUTSOU, S.; BIZANI, E.; FYTIANOS, K. Photo-Fenton decomposition of beta-blockers Atenolol and Metoprolol: Study and optimization of system parameters and identification of intermediates. **Chemosphere**, v. 107, p. 180-186, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.031>

WANG, J.; WANG, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 620-640, 2016.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>

WANGER, H.; RUSK, W. Determination of hydrogen peroxide and other peroxy-compounds. **Zeitschrift fur wasser und abwasser forschung**, v. 17, n. 6, p. 262-267, 1984.

WARDMAN, P. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 4, p. 1637-1755, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.555843>

WELLER, C.; HORN, S.; HERRMANN, H. Effects of Fe(III)-concentration, speciation, excitation-wavelength and light intensity on the quantum yield of iron(III)-oxalato complex photolysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 255, p. 41-49, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.01.014>

WENK, J.; VON GUNTEN, U.; CANONICA, S. Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 4, p. 1334-40, 2011.

DOI: <https://doi.org/10.1021/es102212t>

YU, J. T.; BISCEGLIA, K. J.; BOUWER, E. J.; ROBERTS, A. L.; COELHAN, M. Determination of pharmaceuticals and antiseptics in water by solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry: Analysis via pentafluorobenzoylation and stable isotope dilution. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 403, n. 2, p. 583-591, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-012-5846-5>

YUAN, S.; GOU, N.; ALSHAWABKEH, A. N.; GU, A. Z. Efficient degradation of contaminants of emerging concerns by a new electro-Fenton process with Ti/MMO cathode. **Chemosphere**, v. 93, n. 11, p. 2796-2804, 2013.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.051>

ZHAN, M.; YANG, X.; XIAN, Q.; KONG, L. Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances. **Chemosphere**, v. 63, n. 3, p. 378-86, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.046>

ZHAO, X. K.; YANG, G. P.; WANG, Y. J.; GAO, X. C. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 161, n. 2-3, p. 215-220, 2004. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00344-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00344-7)

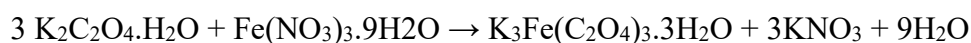
ZHOU, D.; WU, Y.; FENG, X.; CHEN, Y.; WANG, Z.; TAO, T.; WEI, D. Photodegradation of hexabromocyclododecane (HBCD) by Fe(III) complexes/H₂O₂ under simulated sunlight. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 9, p. 6228-6233, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2553-0>

ZUO, Y. **Photochemistry of Iron(III)/iron(II) Complexes in Atmospheric Liquid Phases and Its Environmental Significance**. 1992. Dissertation (Doctor of Natural Sciences) - Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich, 1992

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1-3, p. 24-36, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.057>

APÊNDICE A – Síntese e purificação do ferrioxalato de potássio

Reação de síntese do ferrioxalato de potássio



- 1º) Foi pesado diretamente em um becker de 250 mL, 83 g de oxalato de potássio monohidratado utilizando uma balança analítica devidamente calibrada. Adicionou-se 150 mL de água, aqueceu a 30°C por 30 minutos (para facilitar a solubilização) e resfriou-se a temperatura ambiente. Transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 250,00 mL, completou-se o volume com água destilada e homogeneizou-se.
- 2º) Foi pesado em outro becker de 250 mL, 71 g de nitrato férrico não hidratado utilizando uma balança analítica devidamente calibrada. Foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100,00 mL, completou-se o volume com água destilada e homogeneizou-se.
- 3º) Foi misturado as soluções de nitrato férrico e oxalato de potássio em um becker de 1,0 L, com o apoio de um bastão de vidro.
- 4º) Adicionou-se um cristal de ferrioxalato de potássio ou oxalato de potássio para favorecer a nucleação e crescimento do cristal. Posteriormente, foi colocado na geladeira com temperatura de 4° C por 1 dia.
- 7º) Foi retirado o sobrenadante do precipitado e solubilizou-se com quantidade mínima de H₂O, sob aquecimento brando a 40°C. Foi esfriado para a temperatura ambiente e retornou-se a geladeira por mais 1 dia.
- 8º) Foi realizado novamente uma recristalização, descrito na etapa 7.
- 9º) Retirou-se o sobrenadante, transferiu-se quantitativamente o precipitado para uma placa de petri e deixou-se secar em um dessecador por um dia.
- 10º) Depois de seco, triturou-se com a ajuda de um pistilo e almofariz em pequenos cristais e foi transferido para um frasco todo o material.

APÊNDICE B – Determinação de H₂O₂ empregando oxalato de titânio – metodologia espectrofotométrica.

Princípio: O peróxido de hidrogênio reage com o oxalato de titânio, em meio ácido, para formar o complexo ácido pertitânico, com coloração amarelada. O complexo colorido pode ser medido espectrofotometricamente em 400 nm.

Âmbito de aplicação: Este método é adequado para determinação do peróxido de hidrogênio em efluentes aquosos e esgoto bruto na faixa de 0,1 – 50 µg mL⁻¹ (ou 0,1 – 50 mg L⁻¹) para H₂O₂.

Interferentes: A formação do complexo peroxotitânio é específico para peróxido de hidrogênio. Entretanto, as águas residuais com coloração de fundo, amarelo forte, podem afetar a exatidão do método. Para contornar tal problema, a amostra pode ser filtrada ou zerada com o branco da amostra não reagida. Além disso, pode ser aplicado a etapa de floculação para remoção da matéria suspensa com AlCl₃ e NaOH. Essa etapa pode ser omitida, quando analisada amostra de água límpida.

Precauções de segurança:

O oxalato de titânio é um material tóxico, deverá ser manuseado e descartado de acordo com a sua FISPQ. Luvas de neoprene e óculos de segurança são recomendados.

Ácido sulfúrico concentrado e hidróxido de sódio são corrosivos e perigosos, deverão ser manuseados e descartados de acordo com a FISPQ. Luvas de neoprene e óculos de segurança são recomendados, e o manuseio deverá ser realizado em uma capela a vácuo.

Reagentes:

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

- 1) Solução de permanganato de potássio (0,02 mol L⁻¹).

Foi dissolvido 1,6 g de permanganato de potássio, em 400 mL de água desionizada. Aqueceu-se essa solução na temperatura de 60 a 70° por 2 horas e filtrou-se a parte insolúvel com funil de vidro sinterizado e lâ de vidro. Foi diluído para 500 mL com água desionizada em um balão volumétrico e agitou-se bem.

3) Solução de oxalato titânio de potássio (50 g L^{-1})

Foi dissolvido 25 g de oxalato titânio de potássio, em 450 mL de água desionizada, nesse caso aqueceu-se a solução. Foi esfriado e diluído para balão volumétrico de 500 mL com água desionizada e agitou-se bem.

Cuidado: Oxalato titânio de potássio é tóxico e a solução foi manipulada com bureta com cuidado.

5) Solução de ácido sulfúrico (1:17 v/v)

Vagarosamente, foi adicionado 20 mL de ácido sulfúrico, $d = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$, para 340 mL de água desionizada sob agitação contínua, em um becker de 1L. Essa solução foi resfriada para temperatura ambiente.

Cuidado: Os óculos de segurança foram usados ao manusear ácido sulfúrico concentrado.

5) Solução de peróxido de hidrogênio para padronização ($3,3 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2)

Foi transferido 1,0 mL do peróxido de hidrogênio (30% m/v) para um balão volumétrico de 100 mL. Completou-se o volume com água desionizada.

6) Solução de peróxido de hidrogênio para curva de calibração - estoque (1 g L^{-1} de H_2O_2)

Foi transferido 1,5 mL do peróxido de hidrogênio - 30% m/v (**se a relação massa/volume for diferente na padronização, refazer os cálculos do volume adicionado**) para um balão volumétrico de 500 mL. Completou-se o volume com água desionizada.

7) Solução de peróxido de hidrogênio para curva de calibração - trabalho (20 mg L^{-1} de H_2O_2)

Foi transferido 2,0 mL da solução estoque de peróxido de hidrogênio ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) para um balão volumétrico de 100 mL. Completou-se o volume com água desionizada.

Procedimentos:**Padronização do H₂O₂ (30% m/v) com permanganato de potássio (0,02 mol L⁻¹)**

Foi transferido uma alíquota de 10,0 mL da solução de H₂O₂ para padronização (3,3 g L⁻¹) para um erlenmeyer de 250 mL, foi adicionado 80 mL de H₂O e 10 mL de H₂SO₄ (1:5 v/v). Titulou-se a solução com permanganato de potássio padronizado (0,02 mol L⁻¹) até o aparecimento de uma coloração rosa permanente, foi anotado o volume da bureta e determinou-se a concentração de H₂O₂ real.

Preparo da curva de calibração

Aparato – Espectrofotômetro capaz de medir a absorção no comprimento de onda de 400 nm e equipado com célula de vidro de 10 nm.

Preparação do gráfico de calibração – Com micropipetas de 5000 µL e 1000 µL, foi adicionado os volumes da solução de trabalho peróxido de hidrogênio (20 mg L⁻¹), mostrados na tabela abaixo, a uma série de balões volumétricos de 10 mL.

Balão n°.	Branco	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Volume de H ₂ O ₂ (µL)	---	100	200	300	400	500	1000	2000	3000	4000	5000
[H ₂ O ₂] mmol L ⁻¹	---	0,006	0,012	0,018	0,024	0,029	0,059	0,118	0,176	0,235	0,294
[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹	---	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Absorbância											

Com micropipeta de 1000 µL, foi adicionado 1000 µL solução ácido sulfúrico (1:17 v/v) e 800 µL de solução de oxalato titânio de potássio (50 g L⁻¹) no balão volumétrico contendo H₂O₂. Completou-se o balão volumétrico de 10 mL com água desionizada e homogeneizou-se.

Determinação do H₂O₂ nas amostras

No balão de 10 mL, foi adicionado os mesmos reagentes da curva de calibração, **X µL da amostra** e completou-se com água desionizada (OBS: o volume da amostra depende da diluição que precisa estar dentro da faixa de trabalho da curva analítica. É importante corrigir o fator diluição para determinar a concentração exata de peróxido de hidrogênio).

Medida dos padrões e amostra contendo H₂O₂

Foi configurado o espectrofotômetro para medir a absorção no comprimento de onda de 400 nm e utilizou-se cubetas de plástico, com caminho ótico de 1 cm.

Foi preparado o branco, mesmo preparo do padrão sem H₂O₂, e zerou-se o equipamento com essa solução. Foi ajustado o instrumento com branco na célula de referência, e foi utilizada célula de leitura para medir a absorção da solução padrão ou amostra contendo H₂O₂. Foi anotado o valor de absorbância obtido para cada solução, para construção da curva analítica ou determinação do H₂O₂ na amostra.

APÊNDICE C – Determinação de ferro empregando 1,10-fenantrolina como agente cromogênico.

Introdução: A reação entre íons ferrosos e a 1,10-fenantrolina, originando um complexo de cor vermelha, constitui a base de um método sensível para a determinação de ferro. A intensidade da cor produzida é independente do pH, no intervalo 2,0 a 9,0. O complexo é opticamente estável por longo período de tempo. O ferro deve estar presente em estado ferroso e, assim, um agente redutor é adicionado antes do desenvolvimento da reação corada. Emprega-se a hidroxilamina, que reduz o Fe(III) segundo a equação:



O pH foi ajustado a um valor entre 3 e 6 pela adição de solução de acetato de sódio.

Soluções necessárias: Preparar as seguintes soluções.

- a) 1,10-fenantrolina: dissolveu-se 0,1 g do monohidrato da substância em 100 mL de água destilada. Nesse caso, foi aquecido para facilitar a dissolução.
 - b) Hidroxilamina: dissolveu-se 2 g do cloridrato da substância em 20 mL de água.
 - c) Acetato de sódio: dissolveu-se 10 g da substância anidra em 100 mL de água.
- a) Solução padrão de íons ferrosos: foi pesado exatamente 0,050 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a (se pesar massa diferente, anotar para refazer os cálculos). Dissolveu-se o sal em água e foi transferido a solução resultante a um balão volumétrico de 500 mL. Foi adicionado 2,5 mL de H_2SO_4 concentrado, completou-se o volume e homogeneizou-se.

Procedimento:

Preparo da curva analítica

Utilizando 13 balões volumétricos de 10,00 mL, foi adicionado a cada balão separadamente, 300 μL da solução de hidroxilamina, 2000 μL da solução 1,10-fenantrolina e 1600 μL da solução de acetato de sódio. Em seguida, colocou-se em cada balão volumétrico o seguinte volume da solução de sulfato ferroso:

Balão n°.	Branco	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Volume de Fe ²⁺ (μL)	---	100	250	500	900	1250	1900	2500	3000	3500	4000	4500	5000
[Fe ²⁺] mmol L ⁻¹	---	0,004	0,009	0,018	0,032	0,045	0,068	0,09	0,108	0,126	0,144	0,162	0,18
[Fe ²⁺] mg L ⁻¹	---	0,2	0,5	1,0	1,8	2,5	3,8	5,0	6,0	7,0	8,1	9,1	10,1
Absorbância													

- Foi completado o volume de todas as soluções, homogeneizou-se e manteve em repouso por no mínimo 10 minutos.
- Foi utilizado a solução do branco para zerar o equipamento, e posteriormente, efetuou-se a leitura de absorbância em 510 nm das demais soluções (2 a 13).
- Foi anotado o valor de absorbância obtido para cada solução na tabela, para construção da curva analítica.

Determinação da concentração de Fe²⁺ dissolvido

Num balão de 10,00 mL, foi adicionado 2000 μL da solução de 1,10-fenantrolina, 1600 μL da solução de acetato de sódio e **X μL da amostra** (OBS: o volume da amostra depende da diluição que precisa estar dentro da faixa de trabalho da curva analítica de calibração, construída anteriormente. É importante corrigir o fator diluição para determinar a concentração exata de Fe²⁺ dissolvido).

O valor de concentração referente à absorbância medida, foi multiplicado em relação ao fator de diluição, para obter a concentração real.

Determinação da concentração de ferro total dissolvido (Fe²⁺ + Fe³⁺)

Num balão de 10,00 mL, foi adicionado 300 μL da solução de hidroxilamina, 2000 μL da solução de 1,10-fenantrolina, 1600 μL da solução de acetato de sódio e **X μL da amostra** (OBS: o volume da amostra depende da diluição que precisa estar dentro da faixa de trabalho da curva analítica de calibração, construída anteriormente. É importante corrigir o fator diluição para determinar a concentração exata de ferro total dissolvido).

O valor de concentração referente à absorbância medida, foi multiplicado em relação ao fator de diluição, para obter a concentração real.

APÊNDICE D – Procedimento de ensaio para toxicidade com *Vibrio Fischeri*, conforme a ABNT NBR 15411-3.

1- Início





























Foi ligado o módulo de incubação térmica EasyCool® e deixou-se estabilizar a temperatura a 15°C.

2- Verificação dos parâmetros da amostra

- ✓ **Oxigênio dissolvido:** maior de 0,5 mg/L de O₂
- ✓ **pH:** entre 6,0 e 8,5
- ✓ **Salinidade:** Amostras com salinidade < 20 foram ajustadas para salinidade 20 com cloreto de sódio, por exemplo, as amostras de água desionizada ou doce foram acrescentadas 2% m/v NaCl ou 1mL de solução de ajuste osmótico (Biolux), em 10mL de amostra. Se a amostra estiver com salinidade entre 20 e 50, não é necessário adicionar nem a solução osmótica e nem 2% m/v de NaCl.

3- Identificação das cubetas

Dispôs no EasyCool® as cubetas, identificando-as conforme demonstração abaixo:

	1	2	3	4	5	6	7
A							
B							
C							
D							

Amarelo: Controle

Vermelho: Amostras e referência para toxicidade D4 (somente na 1º batelada).

Azul: Duplicatas da amostra

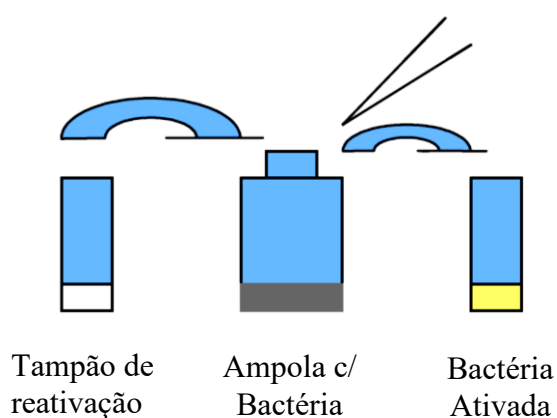
Foi colocado duas cubetas vazias nos poços em branco (A7 e D7), para utilizar na reativação da bactéria.

4- Reativação da bactéria

Foi transferido 1 mL de tampão de reativação gelado, mantido a 4°C na geladeira, para a cubeta vazia (A7) no módulo de incubação térmica.

Retirou-se a ampola com bactéria do freezer (mantida a -20°C) e acrescentou-se de uma só vez o tampão de reativação para evitar bolhas.

Homogeneizou-se com a pipeta, com cuidado e lentamente, para evitar a formação de bolhas, conforme o esquema abaixo. Foi colocado o papel filme para tampar a ampola e verteu-se, com cuidado, para cima e para baixo a ampola tampada. Foi transferido esta solução para a cubeta (A7) no módulo de incubação e aguardou-se 5 minutos.

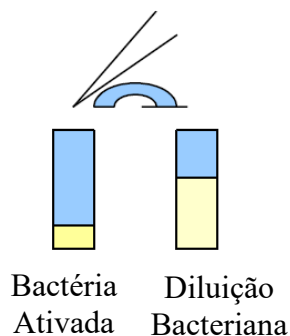


Obs.: A solução bacteriana preparada foi utilizada em até 5 ensaios de toxicidade para 34 amostras avaliadas.

5- Diluição da bactéria reativada

Após o término da reativação, foi preparado uma diluição de 11 vezes com solução salina na cubeta vazia já termoestável a 15°C (1,8 mL solução salina 2% m/v NaCl + 0,18 mL de bactéria reativada).

Após 13 minutos homogeneizou-se, com cuidado para evitar bolhas, com a micropipeta e aguardou-se por mais 2 minutos para a próxima etapa.

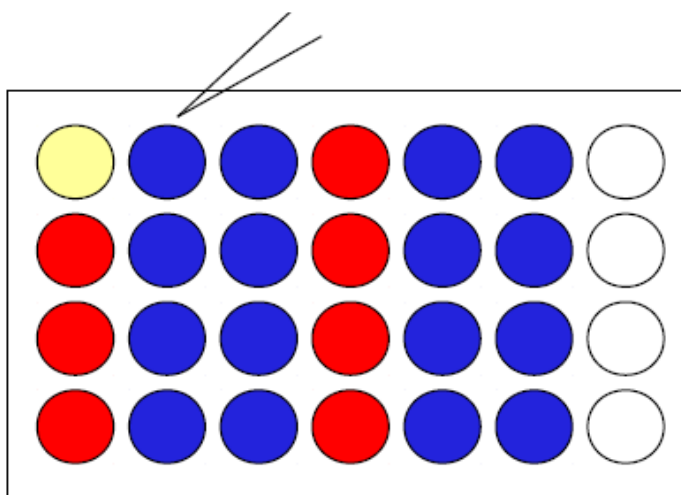


Foi armazenado o restante da bactéria reativada em geladeira a 6°C para uso posterior.

6- Transferência da solução bacteriana para as cubetas

Foi pipetado 0,1 mL da solução bacteriana para as cubetas das duplicatas da amostra (azul). Adicionou-se 3 mL de solução salina, 2% m/v NaCl, para a cubeta controle (amarelo) e 3 mL das amostras avaliadas para as cubetas seguintes (vermelho). Aguardou-se 15 minutos.

7- Início do ensaio



Foi lido a primeira cubeta do controle (A2) e foi acompanhado a contagem de tempo (15 segundos) através do timer do próprio software, no modo de ensaio semiautomático. Com isso deu-se início ao tempo de exposição do ensaio (15 e 30 minutos). Foi anotado o resultado, devolveu-se a cubeta ao módulo de incubação e foi adicionado 0,9 mL da solução salina (A1) para as respectivas duplicatas (A2 e A3). Foi obedecido o mesmo intervalo de tempo, 15 segundos, deste procedimento para todas as cubetas do ensaio. Procedeu-se da mesma forma realizada no controle para as demais cubetas com amostras.

8- Início do ensaio

Foram realizadas leituras intermediárias de 15 minutos de exposição. E posteriormente, foram efetuadas leituras finais após 30 minutos de exposição. Sempre foi respeitado o mesmo intervalo de tempo, 15 segundos, entre todas as leituras.