



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUACAO EM QUÍMICA  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA**

**Degradação simultânea dos fármacos genfibrozila, hidroclorotiazida e naproxeno pelos processos  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  em diferentes matrizes aquosas**

**UBERLÂNDIA**

**2018**



**CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA**

**Degradação simultânea dos fármacos genfibrozila, hidroclorotiazida e naproxeno pelos processos  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  em diferentes matrizes aquosas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como exigência parcial para 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.

---

P192d Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva, 1985-  
2018      Degradação simultânea dos fármacos genfibrozila, hidroclorotiazida e naproxeno pelos processos TiO<sub>2</sub>/UV-A, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-A e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C em diferentes matrizes aquosas [recurso eletrônico] / Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. - 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.2018.799>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. 2. Radiação ultravioleta. 3. Fotocatálise. 4. Fármacos - Peroxidação. 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



**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 85/PPQUI.**

**DATA: 24/08/2018**

**DISCENTE:** Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

**MATRÍCULA:** 11613QMI001

**TÍTULO DO TRABALHO:** Degradação simultânea dos fármacos genfibrozila, hidroclorotiazida e naproxeno pelos processos  $TiO_2/UV-A$ ,  $TiO_2/H_2O_2/UV-A$  e  $H_2O_2/UV-C$  em diferentes matrizes aquosas: avaliação da toxicidade aguda para *Vibrio fischeri*.

**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 quatro de agosto 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 Waldomiro Borges Neto, da(o) do Instituto de Química da UFU, Luiz Antonio de Faria, do Instituto de Química da UFU, Cassiana Carolina Montagner Raimundo, da Universidade Estadual de Campinas, Renato Sanches Freire, da Universidade de São Paulo 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 PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

Degradação simultânea dos fármacos genfibrozila, hidroclorotiazida e naproxeno pelos processos  $TiO_2/UV-A$ ,  $TiO_2/H_2O_2/UV-A$  e  $H_2O_2/UV-C$  em diferentes matrizes aquosas

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 45 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto

Prof. Dr. Luiz Antonio de Faria

Profª Dra. Cassiana Carolina Montagner  
Raimundo

Prof. Dr. Renato Sanches Freire

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

## DEDICATÓRIA

- ✓ Agradeço a DEUS por me conceder sabedoria, paciência e força durante a realização deste curso.
- ✓ Ao meu filho Gabryell que mesmo pequeno e ainda sem entender, me viu e compreendeu minhas ausências para realizar este curso. Deixamos de fazer muita coisa juntos, mas transformamos os pequenos e poucos em grandes momentos. Muito obrigado pela paciência, compreensão e amor.
- ✓ A minha mãe Cleide da Silva, que mesmo diante de tantas dificuldades e descrenças nunca me botou a muleta da limitação. Mãe você é responsável por esta realização, por nunca desistir de mim, me trouxe até aqui: maior título acadêmico. Esta tese, maior prova de vitória e esforço, é sua também.
- ✓ A minha avó Odília Maria da Silva (*in memorian*) que com seu jeito simples e às vezes rude me ensinou a ser um homem honesto, forte e determinado a lutar pelos meus sonhos. Os anos se passaram, a saudade e as lembranças permanecem vivas dentro de mim, dia após dia.
- ✓ A Sirley Maria da Silva, Dona Maria de Loudes, Maria Clara e Rafael Pardi pela amizade, apoio, acolhimento e carinho durante a maior parte des curso. Obrigado por tudo durante este período.
- ✓ As minhas amigas: Karla Andressa, Daliene Rodrigues, Marcela Maria, Lécia Helena por todo carinho, atenção, apoio e incentivo durante toda a minha caminhada. Obrigado por terem acreditado em mim.
- ✓ Aos meus tios Oscar Alves da Silva (*in memorian*) e Silvia Monteiro Silva (*in memorian*) que participaram diretamente da minha formação pessoal, os anos se passaram, a saudade só aumenta, mas os sentimentos nunca serão esquecidos.
- ✓ A Prof<sup>a</sup>. Flora Malagoli, a maior responsável pelo meu ingresso no ensino superior. Esta tese, maior prova de vitória e esforço, ofereço-te como prova de gratidão.
- ✓ A Prof<sup>a</sup>. Marcilene Conceição, que sempre acreditou em minha capacidade. Jamais esquecerei do que me disse um dia, sua fala foi um divisor de águas em minha vida. Ofereço-te esta tese como prova de gratidão por ter acreditado e me incentivado tanto.
- ✓ Aos professores: Cleidmar Gomes de Oliveira, Maria Aparecida Silva Guimarães, Quintino de Souza Martins entre tantos outros nomes que sempre acreditaram no meu potencial. Obrigado por terem acreditado e me incentivado, a crença de vocês me trouxeram até aqui, ofereço está tese a vocês como prova de gratidão.

## AGRADECIMENTOS

- ✓ A Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química pela oportunidade de realizar mais este curso, contribuindo para o meu crescimento profissional. Obrigado por estes quase 10 anos de convivência.
- ✓ Ao Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó por ter se dedicado exaustivamente a ensinar e compreender os momentos de dificuldade que passei. Obrigado pela amizade, atenção, paciência e dedicação na orientação e realização deste trabalho.
- ✓ Aos colegas de laboratório: Ivo Amildon Ricardo, Eduardo Oliveira Marson, Vinícius Alexandre Borges de Paiva, Bárbara Rezende Gonçalves, Oswaldo Gomes Júnior, Nayara de Melo Costa, Valdislaine Maria da Silva, Stefanie Pereira Martins, Gizele Damaceno Silva e Maria Gabriela Barbosa dos Santos pela convivência, auxílio e aprendizado durante a realização deste trabalho.
- ✓ Aos Professores Dr. Waldomiro Borges Neto, Dr. Luiz Antônio de Faria e Dra. Vicelma Luis Cardoso pelas críticas e sugestões proferidas durante o exame de qualificação deste trabalho, que contribuíram e enriqueceram na melhoria desta tese.
- ✓ Aos Professores Dr. Waldomiro Borges Neto, Dr. Luiz Antônio de Faria; Dr. Renato Sanches Freire, Dra. Cassiana Carolina Montagne Raimundo e Dra. Vicelma Luis Cardoso pelas críticas e sugestões proferidas durante a defesa desta tese, que contribuíram e enriqueceram enormemente este trabalho.
- ✓ Ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU pelas análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e Carbono Orgânico Total.
- ✓ Ao Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia (DMAE), nas pessoas de Regilaine Cunha e Jader de Oliveira Silva pela disponibilização da água de rio e efluente de ETE com seus respectivos laudos de caracterização físico-química das amostras.
- ✓ Aos técnicos: José Eduardo Buiatte, Aníbal Abado Ladir, Edmilson de Oliveira Rocha, Edmar Eustáquio de Sousa, André Macedo Fonseca e Edvando Souza Teles, pela amizade, apoio, incentivo, auxílio, empréstimo de reagentes e utilização dos laboratórios que contribuíram significativamente para a realização deste trabalho.
- ✓ A psicóloga Fernanda Mendes Pessoa e ao médico psiquiatra Mauricio Rosa de Almeida Júnior pelo acompanhamento e tratamento médico durante todo este período, contribuindo diretamente na permanência e conclusão deste curso.

*Dedico este trabalho a **DEUS**, ao meu filho **GABRYELL HENRIQUE PEREIRA PANIAGUA** e a minha avó materna **ODILIA MARIA DA SILVA** (in memorian).*

*“A adversidade desperta em nós capacidades que em circunstâncias favoráveis teriam ficado adormecidas.”*

**Horácio**



## RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a degradação dos fármacos hidroclorotiazida (HCTZ), naproxeno (NAP) e genfibrozila (GEN) pelos processos de peroxidação fotoassistida ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ), fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ ) em diferentes matrizes aquosas (água desionizada - AD, água de rio - AR e efluente de estação de tratamento de esgoto – ETE). Inicialmente, foi avaliada a influência da fotólise (UV-C) em diferentes valores de pHs (4,0; 5,8 e 7,0) para AD e AR e pHs (4,0; 6,0 e 7,7) para ETE, não influenciando significativamente na eficiência de degradação, elegendo-se os valores de pH 5,8 (AD e AR) e 7,7 (ETE), por serem o pH natural dessas matrizes. Em seguida, avaliou-se a influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obtendo-se a melhor eficiência na concentração de 4,0 (AD e AR) e 64,0  $\text{mg L}^{-1}$  (ETE) após 30 min de irradiação UV-C. Para o processo UV-A, avaliou-se a influência da concentração de  $\text{TiO}_2$ , resultando em melhor eficiência na concentração de 150  $\text{mg L}^{-1}$  (AD e AR) após 120 min, e 450  $\text{mg L}^{-1}$  (ETE) após 240 min de irradiação. Diante de tais resultados, avaliou-se a influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ , obtendo-se uma melhor eficiência na concentração de 6,0  $\text{mg L}^{-1}$  (AD e AR) não sendo observado este comportamento para a matriz de ETE. Nestas condições obtiveram-se eficiências de degradação acima de 90% (HCTZ e NAP) e 80% (GEN) em todas as matrizes. Em seguida sob as melhores condições experimentais obtidas, estendeu-se o tempo de reação nos processos avaliados em todas as matrizes, com o intuito de monitorar a eficiência de degradação dos fármacos, a evolução da toxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri*, a mineralização e o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  (4,0  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), a eficiência de degradação atingiu valores abaixo do limite de detecção (LD) para todos os fármacos em 60 min (AD); em AR chegou-se a valores abaixo do LD para os fármacos em 90 min, com exceção do GEN; Em ETE (64  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para todos os fármacos em 45 min. Nestas condições, a mineralização foi de 43% (AD), 53% (AR) e 58% (ETE) após 120 min de irradiação. Pelo processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ , a degradação de todos os fármacos atingiu valores abaixo do LD em 240 min (AD e AR) e 300 min (ETE), a mineralização chegou a 38% (AD), 65% (AR) e 75% (ETE). Adicionando-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6,0  $\text{mg L}^{-1}$ ), com reposição a cada 15 min, ocorreu a degradação de todos os fármacos abaixo de seus respectivos LD em 180 min nas matrizes AD e AR, levando a uma mineralização de 65% (AD) e 85% (AR). Ao se utilizar a radiação solar com o emprego de  $\text{TiO}_2$ , a eficiência de degradação foi acima de 76% para todas as matrizes ao se aplicar uma dose de energia de 448  $\text{kJ m}^{-2}$ , a remoção de COD chegou a 65% (AD), 58% (AR) e 52% (ETE). A toxicidade aguda foi avaliada em função da inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri*, obtendo-se inibição acima de 70% para todos os processos avaliados, indicando que os sub-produtos gerados são mais tóxicos em relação aos fármacos de origem. Em uma aplicação real, estes fármacos estarão em concentrações menores e conseqüentemente serão gerados sub-produtos em menor concentração, o que pode não desencadear algum efeito deletério na biota aquática. Portanto, os processos  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  podem ser empregados como uma alternativa de tratamento para as matrizes aquosas, podendo-se empregar a radiação solar no processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ , tornando estas tecnologias bastante inovadora e viáveis.

**Palavras Chave:** radiação ultravioleta; fotocatalise heterogênea; peroxidação fotoassistida; águas residuárias; água desionizada.

## ABSTRACT

In this work it was evaluated the degradation of hydrochlorothiazide (HCTZ), naproxen (NAP) and gemfibrozil (GEM) by photoassisted peroxidation (UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), heterogeneous photocatalysis (UV-A/TiO<sub>2</sub>) in different aqueous matrices (deionized water - DW, river water - RW and effluent from sewage treatment plant – STP). Initially, it was evaluated the influence of photolysis (UV-C) in different pH values (4.0, 5.8 and 7.0) for DW and RW and pHs (4.0, 6.0 and 7.7) for STP, not significantly influencing the degradation efficiency, being chosen the values of pH 5.8 (DW and RW) and 7.7 (STP), as they are the natural pH of these matrices. Then, the influence of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration was evaluated, obtaining the best efficiency in the concentration of 4.0 (DW and RW) and 64.0 mg L<sup>-1</sup> (STP) after 30 min of UV-C irradiation. For the UV-A process, the influence of the TiO<sub>2</sub> concentration was evaluated, resulting in a better concentration efficiency of 150 mg L<sup>-1</sup> (DW and RW) after 120 min, and 450 mg L<sup>-1</sup> (STP) after 240 min irradiation. In view of these results, the influence of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on the UV-A/TiO<sub>2</sub> process was evaluated, obtaining a better efficiency in the concentration of 6.0 mg L<sup>-1</sup> (DW and RW), not being observed the same behavior for the matrix of STP. Under these conditions degradation efficiencies above 90% (HCTZ and NAP) and 80% (GEM) were obtained in all matrices. Then under the best experimental conditions obtained, the reaction time was extended in the evaluated processes in all the matrices, in order to monitor the degradation efficiency of the pharmaceuticals, the evolution of the acute toxicity for the *V. fischeri* bacteria, the mineralization and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumption. In the UV-C /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process (4.0 mg L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), the degradation efficiency reached values below the detection limit (DL) for all pharmaceuticals in 60 min (DW); in RW, values below DL for the pharmaceuticals were reached in 90 min, with the exception of GEM; In STP (64 mg L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) for all in 45 min. In this conditions, the mineralization was 43% (DW), 53% (RW) and 58% (STP) after 120 min of irradiation. UV-A/TiO<sub>2</sub> degradation of all pharmaceuticals reached values below LD in 240 min (DW and RW) and 300 min (STP), the mineralization reached 38% (DW), 65% (RW) and 75% (STP). Addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6.0 mg L<sup>-1</sup>), with replacement every 15 min, degradation of all the pharmaceuticals below their respective DL in 180 min in the DW and RW matrices, leading to a 65% mineralization (DW) and 85% (RW). When using solar radiation with the use of TiO<sub>2</sub>, the degradation efficiency was above 76% for all matrices when applying a energy dose of 448 kJ m<sup>-2</sup>, DOC removal reached 65% (DW), 58% (RW) and 52% (STP). The acute toxicity was evaluated as a function of the inhibition of the *V. fischeri* bacterium' uminescence, obtaining inhibition above 70% for all evaluated processes, indicating that the by-products generated are more toxic than the original pharmaceuticals. In a real application, these will be in lower concentrations and consequently sub-products will be generated in a lower concentration, which may not trigger any deleterious effects on the aquatic biota pharmaceuticals. There fore, the UV-A/TiO<sub>2</sub> and UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes can be used as a treatment alternative for the aqueous matrices, and solar radiation can be used in the UV-A/TiO<sub>2</sub> process, making these technologies very innovative and viable.

**Keywords:** ultraviolet radiation; heterogeneous photocatalysis; photoassisted peroxidation; wastewater; deionized water.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Métodos convencionais de tratamento .....	<b>26</b>
<b>Tabela 2</b> - Tipos de Processos Oxidativos Avançados .....	<b>30</b>
<b>Tabela 3</b> - Algumas contribuições científicas, encontradas no período de 2015 a 2018, referente à aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de fármacos em matrizes aquosas.....	<b>34</b>
<b>Tabela 4</b> - Classificação da radiação UV. ....	<b>38</b>
<b>Tabela 5</b> - Algumas contribuições científicas encontradas no período de 2013 a 2018, referente à aplicação do processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na degradação de fármacos em diferentes matrizes aquosas.....	<b>40</b>
<b>Tabela 6</b> -- Síntese de algumas contribuições científicas, no período de 2013 a 2018, referente à aplicação do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na degradação de fármacos em diferentes matrizes aquosas.....	<b>42</b>
<b>Tabela 7</b> – Propriedades físico-químicas do GEN.....	<b>46</b>
<b>Tabela 8</b> - Concentrações médias de GEN encontradas em diferentes matrizes aquosas .....	<b>47</b>
<b>Tabela 9</b> – Propriedades físico-químicas da HCTZ .....	<b>49</b>
<b>Tabela 10</b> - Concentrações médias de HCTZ encontradas em diferentes matrizes aquosas ... .....	<b>50</b>
<b>Tabela 11</b> – propriedades físico-químicas do NAP.....	<b>52</b>
<b>Tabela 12</b> - Concentrações médias de NAP encontradas em diferentes matrizes aquosas .....	<b>53</b>
<b>Tabela 13</b> - Parâmetros físico-químicos e biológicos referente à água superficial .....	<b>58</b>
<b>Tabela 14</b> - Parâmetros físico-químicos referente ao efluente de ETE .....	<b>59</b>
<b>Tabela 15</b> - Dose de energia acumulada em função do tempo .....	<b>65</b>

<b>Tabela 16</b> - Limite de detecção e desvio padrão obtido pelo método visual para HCTZ, NAP e GEN detectado pelo HPLC na matriz de água desionizada.....	<b>77</b>
<b>Tabela 17</b> -.. Limite de detecção e desvio padrão obtido pelo método visual para HCTZ, NAP e GEN detectado pelo HPLC na matriz de água de rio.....	<b>77</b>
<b>Tabela 18</b> - Limite de detecção e desvio padrão obtido pelo método visual para HCTZ, NAP e GEN detectado pelo HPLC na matriz de efluente de ETE.....	<b>77</b>
<b>Tabela 19</b> - Dados de cinética referente à otimização da concentração do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para o processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C para água desionizada, rio e efluente de ETE .....	<b>89</b>
<b>Tabela 20</b> - Dados de cinética referente à otimização da concentração do fotocatalisador no processo TiO <sub>2</sub> -UV-A para água desionizada, rio e efluente de ETE .....	<b>106</b>
<b>Tabela 21</b> - Dados de cinética referente a otimização da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no processo TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -UV-A para água desionizada, rio e efluente de ETE .....	<b>111</b>
<b>Tabela 22</b> - Dose de energia acumulada em função do tempo na radiação artificial e solar .....	<b>122</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Possíveis rotas de entrada e distribuição dos fármacos no ambiente .....	<b>22</b>
<b>Figura 2</b> – Luminescência emitida pela bactéria <i>V. fischeri</i> .....	<b>24</b>
<b>Figura 3</b> - Espectro eletromagnético da radiação .....	<b>27</b>
<b>Figura 4</b> - Esquema representativo da fotoativação de um semicondutor para a produção de radicais oxidantes .....	<b>32</b>
<b>Figura 5</b> - Fórmula estrutural do GEN .....	<b>46</b>
<b>Figura 6</b> - Fórmula estrutural da HCTZ .....	<b>48</b>
<b>Figura 7</b> - Fórmula estrutural do NAP.....	<b>51</b>
<b>Figura 8</b> - Reator fotoquímico tipo tanque utilizado nos experimentos de degradação .....	<b>63</b>
<b>Figura 9</b> - Sistema completo do reator fotoquímico utilizado para experimentos de fotocatalise com radiação artificial .....	<b>64</b>
<b>Figura 10</b> - Foto do sistema de reator fotoquímico para experimentos de fotodegradação sob radiação solar .....	<b>65</b>
<b>Figura 11</b> - Foto do reator fotoquímico com lâmpada UV-C utilizado nos experimentos de fotólise e peroxidação .....	<b>66</b>
<b>Figura 12</b> - Espectrofotômetro UV-Vis, utilizado no monitoramento do consumo de H <sub>2</sub> O... <b>68</b>	
<b>Figura 13</b> - Cromatógrafo líquido (Shimadzu, LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL- 10AF), coluna C -18 fase reversa - PhenomenexÒ (5 µm, 250 × 4,60 mm) e detector UV-Vis arranjo de 512 diodos (SPD-M20A) .....	<b>69</b>
<b>Figura 14</b> - Analisador de Carbono Orgânico Total .....	<b>70</b>
<b>Figura 15</b> - Sistema EasyTox ET-400 utilizado nos testes de ecotoxicidade .....	<b>71</b>

<b>Figura 16</b> - Espectro de absorção dos fármacos (HCTZ, NAP e GEN) e metanol grau HPLC-UV.....	<b>72</b>
<b>Figura 17</b> - Curvas analíticas de calibração da HCTZ em água desionizada (A), rio (B) e efluente de ETE (C) .....	<b>74</b>
<b>Figura 18</b> - Curvas analíticas de calibração do NAP em água desionizada (A), rio (B) e efluente de ETE (C) .....	<b>75</b>
<b>Figura 19</b> - Curvas analíticas de calibração do GEN em água desionizada (A), rio (B) e efluente de ETE (C) .....	<b>76</b>
<b>Figura 20</b> - Curva de calibração para H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> utilizando oxalato de titânio .....	<b>78</b>
<b>Figura 21</b> - Curva de calibração para H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> utilizando NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> como reagente .....	<b>78</b>
<b>Figura 22</b> - Curva de calibração para análise de carbono inorgânico em (A) água desionizada e (B) água de rio e efluente de ETE .....	<b>79</b>
<b>Figura 23</b> - Curva de calibração para análise de carbono total em (A) água desionizada e (B) água de rio e efluente de ETE .....	<b>80</b>
<b>Figura 24</b> - Intensidade luminosa da lâmpada (A) UV-C e (B) UV-A em função do tempo.....	<b>81</b>
<b>Figura 25</b> - Fotólise dos fármacos: HCTZ (A, B e C); NAP (D, E e F) e GEN (G,H e I) em diferentes valores de pHs nas diferentes matrizes aquosas. Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 µmol L <sup>-1</sup> .....	<b>82</b>
<b>Figura 26</b> - Influência da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , no processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C, na degradação dos fármacos: HCTZ (A, B e C), NAP (D, E e F) e GEM (G, H e I). Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 µmol L <sup>-1</sup> ; pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE) .....	<b>86</b>
<b>Figura 27</b> – Perfil do consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C durante a degradação dos fármacos: água desionizada (A), água de rio (B) e efluente de ETE (C). Condições iniciais: [Fármaco] = 1,80 µmol L <sup>-1</sup> ; pH = 5,8 para água de rio e desionizada e 7,7 para efluente de ETE .....	<b>90</b>
<b>Figura 28</b> - Perfil de degradação obtido nas melhores condições otimizadas na fotólise UV-C e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C na degradação dos fármacos: HCTZ (A, B e C), NAP (D, E e F) e GEN (G, H e I). Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 µmol L <sup>-1</sup> ; pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE); [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 4,0 mg L <sup>-1</sup> (AD e AR) e 64 mg L <sup>-1</sup> (ETE) .....	<b>92</b>

**Figura 29** - Concentração de COD nas melhores condições otimizadas na fotólise UV-C e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C na degradação dos fármacos: Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE); [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR) e 64,0 mg L<sup>-1</sup> (ETE) ..... **95**

**Figura 30** - Inibição da bactéria *V. fischeri*, nas diferentes matrizes sob as melhores condições otimizadas na fotólise UV-C e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C na degradação dos fármacos: Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; pH = 5,8 (AD e AR) e pH = 7,7 (efluente de ETE); [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR) e 64,0 mg L<sup>-1</sup> (ETE)..... **97**

**Figura 31** – Perfil do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C durante a degradação dos fármacos: água desionizada (A), água de rio (B) e efluente de ETE (C). Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4,0 mg L<sup>-1</sup> e pH = 5,8 (água de rio e desionizada) e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 64,0 mg L<sup>-1</sup> e pH = 7,7 para efluente de ETE ..... **99**

**Figura 32** - Avaliação da adsorção-dessorção dos fármacos na superfície do semiconductor em água de rio. Condição inicial: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; [TiO<sub>2</sub>] = 80 mg L<sup>-1</sup>; pH = 5,8 (natural da solução) ..... **101**

**Figura 33** – Comparação na degradação dos fármacos utilizando soluções sem (símbolos fechados) e com (símbolos abertos) estabelecimento de equilíbrio de adsorção-dessorção. Condição inicial: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; [TiO<sub>2</sub>] = 80 mg L<sup>-1</sup>; pH = 5,8 ..... **101**

**Figura 34** - Influência da concentração de TiO<sub>2</sub> na degradação dos fármacos: HCTZ (A,B e C); NAP (D, E e F); e GEN (G, H e I). Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; pH 5,8 (AD e AR) e pH 7,7 (ETE)..... **102**

**Figura 35** - Influência da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no processo TiO<sub>2</sub>/UV-A durante a degradação dos fármacos: HCTZ (A, B e C), NAP (D, E e F) e GEN (G, H e I). Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; [TiO<sub>2</sub>] = 150 (AD e AR) e 450 mg L<sup>-1</sup> (ETE); pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (ETE). ..... **107**

**Figura 36** – Perfil do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo TiO<sub>2</sub>/UV-A durante a degradação dos fármacos: (A) água desionizada, (B) água de rio e (C) efluente de ETE. Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; [TiO<sub>2</sub>] = 150, 0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR) e 450, 0 mg L<sup>-1</sup> (Efluente de ETE); pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE) ..... **112**

**Figura 37** - Perfil de degradação obtido nas melhores condições otimizadas na fotólise UV-A e TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-A na degradação dos fármacos: HCTZ (A, B e C), NAP (D, E e F) e GEN (G, H e I). Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>2+</sup>] = 0,5 mg L<sup>-1</sup> (AD); pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE); [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 6,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR); [TiO<sub>2</sub>] = 150, 0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR) e 450,0 mg L<sup>-1</sup> (efluente de ETE) ..... **114**

**Figura 38** - Concentração de COD nas melhores condições otimizadas na fotólise UV-A e TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-A na degradação dos fármacos: Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE); [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 6,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR); [TiO<sub>2</sub>] = 150,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR) e 450,0 mg L<sup>-1</sup> (efluente de ETE) ..... **117**

**Figura 39** - Inibição da bactéria *V. fischeri*, nas diferentes matrizes sob as melhores condições otimizadas na fotólise UV-A e TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-A na degradação dos fármacos: Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE); [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR); [TiO<sub>2</sub>] = 150,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR) e 450,0 mg L<sup>-1</sup> (efluente de ETE) ..... **119**

**Figura 40** - Perfil do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-A durante a degradação dos fármacos: água desionizada (A) e água de rio (B). Condições iniciais: [Fármaco] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 9,0 mg L<sup>-1</sup>; pH = 5,8 e [TiO<sub>2</sub>] = 150 mg L<sup>-1</sup> ..... **121**

**Figura 41** - Perfil de degradação obtido na radiação solar nas melhores condições otimizadas na radiação artificial pelos processos fotólise UV-A, e TiO<sub>2</sub>/UV-A e TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-A na degradação dos fármacos: HCTZ (A, B e C), NAP (D, E e F) e GEN (G, H e I). Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; (AD); pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE); [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 6,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR); [TiO<sub>2</sub>] = 150, 0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR) e 450,0 mg L<sup>-1</sup> (efluente de ETE) ..... **123**

**Figura 42** - Concentração de COD obtida pela radiação solar nas melhores condições otimizadas pela radiação artificial pelos processos fotólise UV-A e TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-A na degradação dos fármacos: Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE); [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 6,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR); [TiO<sub>2</sub>] = 150,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR) e 450,0 mg L<sup>-1</sup> (efluente de ETE) ..... **126**

**Figura 43** - Inibição da bactéria *V. fischeri*, nas diferentes matrizes sob as melhores condições otimizadas na fotólise UV-A e TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-A na degradação dos fármacos: Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE); [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR); [TiO<sub>2</sub>] = 150,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR) e 450,0 mg L<sup>-1</sup> (efluente de ETE) ..... **128**

**Figura 44** - Perfil do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-A obtido na radiação solar durante a degradação dos fármacos: água desionizada (A) e água de rio (B). Condições iniciais: [Fármaco] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 6,0 mg L<sup>-1</sup>; pH = 5,8 e [TiO<sub>2</sub>] = 150 mg L<sup>-1</sup> ..... **129**



## LISTA DE SIGLAS

AD	Água desionizada
AR	Água de rio
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CI	Carbono Inorgânico
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETAr	Estação de Tratamento de Águas Residuárias
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GEN	Genfibrozila
HCTZ	Hidroclorotiazida
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês “ <i>High Performance Liquid Chromatography</i> ”)
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada (do inglês “ <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ”)
NAP	Naproxeno
PCZ	Ponto de Carga Zero (do inglês “ <i>Point Charge Zero</i> ”)
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
RPM	Rotações Por Minuto
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
USGS	Agência de Pesquisa Geológica dos Estados Unidos ( do inglês “ <i>United States Geological Survey</i> ” )
UV	Radiação Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E^\circ$  - Potencial padrão de redução (V)

$\text{HO}_2^\bullet$  - Radical hidroperoxila

k - Constante de velocidade

nm - nanômetros

$\text{HO}^\bullet$  - Radical hidroxila

UV - Radiação ultravioleta

W - Watts

$t_{1/2}$  – tempo de meia vida, medido em minutos

$R^2$  – coeficiente de correlação

$\text{H}_2\text{O}_2$  - Peróxido de Hidrogênio

h $\nu$  - energia do fóton

$\text{TiO}_2$  - Dióxido de Titânio

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>20</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1 Fármacos no ambiente</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2 Contaminantes de interesse emergente</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3 Testes de toxicidade</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3.1 <i>Vibrio fischeri</i> (<i>V. fischeri</i>)</b> .....	<b>24</b>
<b>2.4 Processos convencionais de tratamento de água e suas limitações</b> .....	<b>26</b>
<b>2.5- Radiação Ultravioleta aplicada a degradação de fármacos</b> .....	<b>27</b>
<b>2.6 Processos Oxidativos Avançados (POA)</b> .....	<b>29</b>
<b>2.6.1 <i>Fotocatálise heterogênea utilizando TiO<sub>2</sub></i></b> .....	<b>32</b>
<b>2.6.1.1 <i>pH</i></b> .....	<b>36</b>
<b>2.6.1.2 <i>Concentração do catalisador</i></b> .....	<b>37</b>
<b>2.6.1.3 <i>Característica da fonte de radiação</i></b> .....	<b>37</b>
<b>2.6.1.4 <i>Presença de oxidantes auxiliares</i></b> .....	<b>39</b>
<b>2.6.2 <i>Processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C</i></b> .....	<b>41</b>
<b>2.6.2.1. <i>Tipo de radiação</i></b> .....	<b>43</b>
<b>2.6.2.2 <i>Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i></b> .....	<b>44</b>
<b>2.6.2.3 <i>Influência do pH</i></b> .....	<b>44</b>
<b>2.7 Fármacos estudados</b> .....	<b>45</b>
<b>2.7.1 <i>Genfibrozila</i></b> .....	<b>45</b>
<b>2.7.2 <i>Hidroclorotiazida</i></b> .....	<b>48</b>
<b>2.7.3 <i>Naproxeno</i></b> .....	<b>51</b>
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>55</b>
<b>3.1 Geral</b> .....	<b>55</b>
<b>3.2 Específicos</b> .....	<b>55</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>56</b>
<b>4.1 Reagentes</b> .....	<b>56</b>

4.2 Equipamentos .....	57
4.3 Água superficial – rio .....	57
4.4 Efluente de ETE .....	59
4.5 Preparo de soluções .....	60
4.5.1 Preparo das soluções para as curvas de calibração dos fármacos .....	60
4.5.2 Preparo das soluções para as curvas de calibração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	61
4.5.3 Preparo da solução actinométrica para determinação do fluxo fotônico em lâmpada UV-C (germicida) e UV-A (luz negra) .....	61
4.5.4 Preparo das soluções estoques para os experimentos de fotodegradação .....	62
4.5.5 Preparo das soluções estoques para análise de carbono inorgânico (CI) e total (CT) .....	62
4.6 Experimentos de fotodegradação .....	63
4.7 Análises químicas e biológicas .....	67
4.7.1 Determinação de peróxido de hidrogênio residual .....	67
4.7.2 Determinação da concentração dos fármacos HCTZ, NAP e GEN .....	69
4.7.3 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT) .....	70
4.7.4 Testes de Toxicidade com <i>V. fischeri</i> .....	70
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	72
5.1 Espectros de absorção da mistura dos fármacos em solução metanólica .....	72
5.2 Obtenção das curvas de calibração dos fármacos em diferentes matrizes .....	73
5.3 Determinação do consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	78
5.4 Curvas analíticas de calibração para Carbono Total (CT) e Inorgânico (CI) .....	79
5.5 Determinação do fluxo de fótons no fotorreator de bancada (actinometria) .....	80
5.6 Experimentos de fotodegradação com radiação UV-C .....	82
5.6.1 Experimentos de fotólise direta com radiação UV-C .....	82
5.6.2 Influência da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	85
5.6.3 Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	90
5.6.4 Aplicação da melhor condição de fotólise UV-C H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C .....	91
5.6.4.1 Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	95
5.6.4.2 Toxicidade com <i>Vibrio fischeri</i> .....	97

5.6.4.3 Consumo de $H_2O_2$ .....	99
<b>5.7 Experimentos de fotocatalise heterogênea com <math>TiO_2/UV-A</math> .....</b>	<b>100</b>
5.7.1 Adsorção dos fármacos em $TiO_2$ .....	100
5.7.2 Influência da concentração de $TiO_2$ na degradação dos fármacos .....	102
5.7.3 Influência da concentração de $H_2O_2$ combinado com $TiO_2$ na degradação dos fármacos .....	107
5.7.4 Consumo de $H_2O_2$ .....	112
5.7.5 Aplicação da melhor condição de $TiO_2/UV-A$ – Radiação artificial .....	113
5.7.5.1 Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) .....	117
5.7.5.2 Toxicidade com <i>V. fischeri</i> .....	119
5.7.5.3 Consumo de $H_2O_2$ .....	121
5.7.6 Aplicação da melhor condição de $TiO_2/UV-A$ – radiação solar .....	122
5.7.6.1 Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) .....	126
5.7.6.2 Toxicidade com <i>V. fischeri</i> .....	128
5.7.7.3 Consumo de $H_2O_2$ .....	130
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>131</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>133 - 159</b>

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A água é um recurso natural de grande importância para todos os seres vivos, sendo o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva, componente de células e participando de processos biológicos (SIMÕES, 2013). Embora 75% da superfície terrestre seja composta por água, a fração que corresponde a água doce é de somente 2,5%, dos quais: (i) 68,9% se encontram na forma de geleiras; (ii) 29,9% águas subterrâneas; (iii) 0,9% em solos e pântanos e (iv) apenas 0,3% na forma de rios e lagos que se encontram disponíveis para abastecimento público (BAIRD; CANN, 2011; LIBÂNIO, 2008).

Diante deste cenário, questões relacionadas à qualidade das águas têm sido extensivamente discutidas, tendo em vista que se trata de um recurso imprescindível em atividades humanas, tais como: (i) abastecimento público e industrial; (ii) irrigação agrícola; (iii) produção de energia elétrica; (iv) atividades de lazer e recreação e (v) preservação da vida aquática (MACHADO et al., 2016; OTURAN et al., 2011).

Como consequência do uso abundante, efluentes são gerados e na maioria das situações são dispostos e tratados de maneiras inadequadas, implicando em vários impactos ambientais, sobre o meio biótico e abiótico (DURIGAN; VAZ; PERALTA-ZAMORA, 2013; NEGUI; KRISHNAN; KUMAR, 2018).

Dentre os contaminantes presentes na água, estão compostos bastante utilizados como produtos de higiene pessoal, esteróides, hormônios, detergentes, pesticidas, drogas ilícitas e os fármacos (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017; MURGOLO et al., 2017).

Os fármacos, apesar dos benefícios que promovem, têm despertado a atenção e interesse da comunidade científica devido ao impacto negativo na saúde humana e animal na forma residual (GABÁRRON et al., 2016; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015). Estes compostos têm sido determinados em diversas matrizes aquosas, evidenciando que não são completamente removidos durante os tratamentos convencionais (MERIBOUT et al., 2016; YANG et al., 2017). Sendo assim, novos processos de tratamento devem ser avaliados visando à degradação desses contaminantes de interesse emergente em diferentes matrizes ambientais (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015).

Diante deste panorama, o presente trabalho pretende avaliar e comparar a degradação simultânea dos fármacos genfibrozila, hidroclorotiazida e naproxeno pelos processos  $H_2O_2/UV-C$ ,  $TiO_2/UV-A$  e  $TiO_2/H_2O_2/UV-A$  em diferentes matrizes aquosas (água deionizada, água superficial – água de rio e efluente de estação de tratamento de esgoto).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

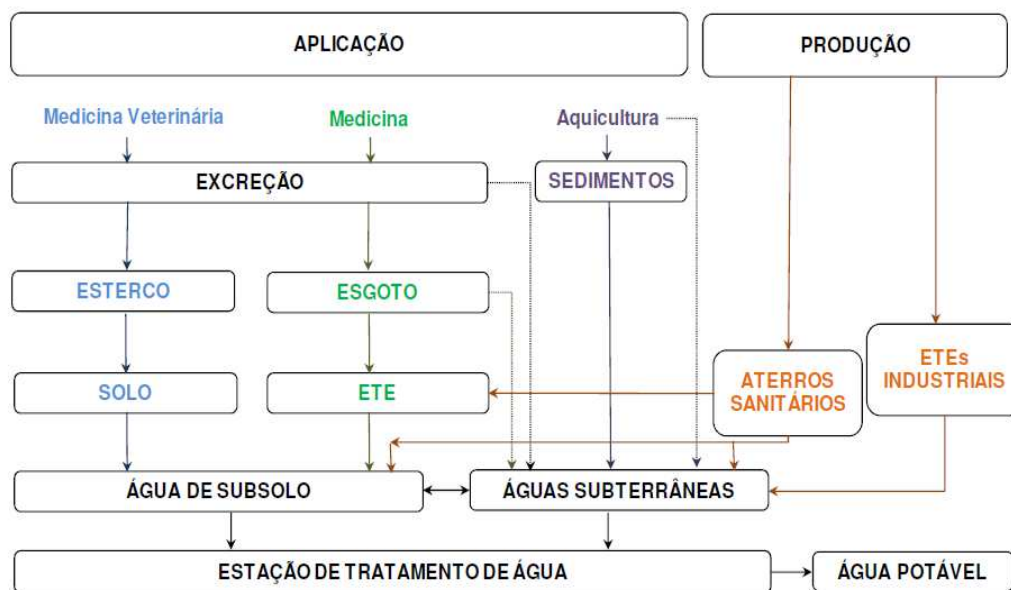
### 2.1 Fármacos no ambiente

A presença de fármacos no ambiente é resultante das quantidades produzidas e usadas de forma intensiva e/ou extensiva no tratamento de doenças em humanos e animais (MICHAEL et al., 2014; NADAIS et al., 2018). Esses compostos apresentam algumas propriedades intrínsecas como, lipofilicidade, baixa volatilidade e biodegradabilidade. Tais propriedades favorecem a bioacumulação dessa classe de compostos no ambiente (GOGOI et al., 2018; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015).

Os fármacos são desenvolvidos para serem persistentes, mantendo suas propriedades químicas para servir a um fim terapêutico. Em geral, os fármacos são absorvidos pelo organismo (humano ou animal) e metabolizados (GUPTA et al., 2017; RIVERA-UTRILLA et al., 2013). No entanto, uma quantidade significativa dos fármacos originais e seus metabolitos são excretados de forma inalterada (50 a 90% do princípio ativo), permanecendo no efluente (KÖCK-SCHULMEYER et al., 2011; RODRIGUES-NARVAEZ et al., 2017).

Os resíduos farmacêuticos chegam aos compartimentos aquáticos por diferentes vias: (i) excreção humana e animal; (ii) descarte doméstico de medicamentos não utilizados ou vencidos no lixo, na pia ou em vaso sanitário; (iii) mistura de efluentes hospitalares, industriais, lixiviados de aterros sanitários a rede de esgoto residencial; (iv) contaminação do solo, pela aplicação de lodos provenientes de estação de tratamento de esgoto – ETE a campos agrícolas, com posterior escoamento para águas superficiais e (v) utilização de esterco como fertilizante e aditivos na alimentação de peixes, introduzindo fármacos de uso veterinário nos ambientes aquáticos (GAVRILESCU et al., 2015; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018). Todas estas rotas podem ser resumidas pelo esquema da Figura 1.

**Figura 1** - Possíveis rotas de entrada e distribuição dos fármacos no ambiente.



Fonte: Nogueira et al., 2007.

Os primeiros relatos sobre a presença de fármacos em ambientes aquáticos datam de 1970. Isso ocorreu nos EUA, sendo determinado ácido clofibrico em Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) na faixa de 0,8 a 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (GARRISON; POPPE; ALLEN, 1976). Na mesma década foram encontrados hormônios (TABAK; BUNCH, 1970), ácido salicílico, metabólito dos antilipêmicos, clofibrato e etofibrato na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  (HIGNITE; AZARNOFF, 1977).

Na década seguinte, a presença de fármacos em águas de rios do Reino Unido foi determinada na concentração de 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (RICHARDSON; BOWRON, 1985). Outros estudos feitos no Canadá determinaram ibuprofeno e naproxeno em amostras de ETE (ROGERS et al., 1986).

No final da década de 90, com o advento de técnicas hífenadas como a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS), viabilizando atingir limites de detecção em concentrações de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ , têm permitido pesquisas de monitoramento de um maior número de compostos químicos, entre os quais, os fármacos (FERRER-AGUIRRE et al., 2016; ZHOU et al., 2016).

Embora presentes em baixas concentrações, os fármacos têm apresentado o desencadeamento de efeitos colaterais oriundos da exposição de certos organismos a determinadas substâncias, tais como: toxicidade aquática aguda, genotoxicidade, perturbação endócrina em animais selvagens, seleção de bactérias multirresistentes, feminização de peixes



masculinos, além daqueles especialmente relacionados a humanos, como aumento da incidência de câncer de mama, testicular e próstata, redução da contagem de espermatozoides, infertilidade, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos, incidência de tumores malignos, endometriose e os riscos associados a resistência de bactérias a antibióticos (CANLE; FERNÁNDEZ-PÉREZ; SANTABALLA, 2017; MACHADO et al., 2016).

## 2.2 Contaminantes de interesse emergente

Os contaminantes de interesse emergente são substâncias químicas de origem antrópica, cuja ocorrência ou relevância no ambiente foi constatada a partir do início da década de 1990, com potencial ou real ameaça a saúde humana e/ou ambiente e que não possuem legislação que estabeleça tanto os padrões de potabilidade ou níveis de toxicidade seguro (EPA, 2016; GAFFNEY et al., 2014; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017; USGS, 2016).

## 2.3 Testes de toxicidade

Os testes de toxicidade, também conhecidos como bioensaios ou ensaios ecotoxicológicos, consistem em detectar e avaliar a capacidade de um efluente em produzir efeitos danosos em organismos testes, previamente padronizados e selecionados por normas nacionais e internacionais (JACOB, 2014; REIS, 2014). Estes organismos, sejam eles no todo ou em parte, respondem de forma integral com reações específicas a todas as perturbações diretas ou indiretas causadas por substâncias nocivas. Em geral, essas reações são facilmente mensuráveis, de forma a habilitá-los como sensores biológicos ou bioindicadores (MIYASHIRO; RUBI, 2012; REIS, 2014).

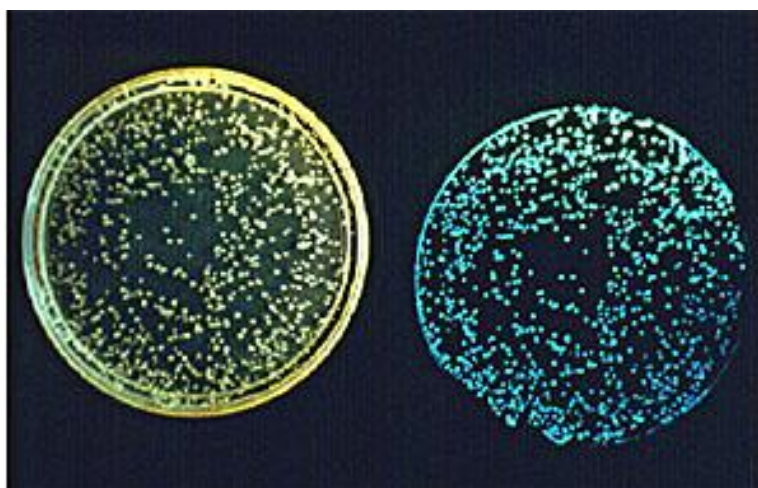
Existem vários efeitos adversos que podem ser quantificados devido à exposição aos poluentes: (i) número de organismos vivos ou mortos; (ii) taxas de reprodução; (iii) comprimento e massa corpórea; (iv) número de anomalias ou incidência de tumores; (v) alterações fisiológicas e (vi) diversidade de espécies numa determinada comunidade biológica, podendo ser classificados em efeitos agudos ou crônicos (JACOB, 2014; REIS, 2014). Entre os organismos vivos mais empregados nos bioensaios, podemos citar: algas, microcrustáceos, peixes e bactérias como da espécie *Vibrio fischeri*.

### 2.3.1 *Vibrio fischeri* (*V. fischeri*)

A *V. fischeri* é uma bactéria gram-negativa (oxidase-positiva) e heterotrófica, encontrada em águas temperadas subtropicais com propriedades luminescentes. Este organismo vem sendo utilizado em testes de toxicidade desde 1979, sendo considerado um organismo que não apresenta patogenicidade (MIYASHIRO; RUBY, 2012; REIS, 2014). Os testes com *V. fischeri* contam com uma cepa padronizada de bactérias liofilizada que compõe kits comerciais como o Microtox (GATIDOU; STASINAKIS, LATROU, 2015; GMUREK; HORN; MAJEWSKY, 2015).

A luminescência da bactéria ocorre a partir da reação química de oxidação da luciferina, que se constitui no [ácido (4S)-2-(6-hidroxi-1,3-benzotiazol-2-il)-4,5-di-hidro-1,3-tiazol-4-carboxílico, fórmula  $C_{11}H_8N_2O_3S_2$  - 280,3 g mol<sup>-1</sup>], pertencente a uma classe de pigmentos capazes de provocar o fenômeno da bioluminescência por ação da enzima luciferase, gerando uma luz azul-esverdeado (Figura 2) que é emitida sob condições ambientais favoráveis e concentrações de oxigênio superiores a 0,5 mg L<sup>-1</sup> (ABBAS et al., 2018; KNIE; LOPES, 2004).

**Figura 2** - Luminescência emitida pela bactéria *V. fischeri*.



**Fonte:** UW Eye Research Institute, 2015; PNAS, 2015.

Dentre as vantagens do teste de ecotoxicidade com *V. fischeri* estão: a sensibilidade, simplicidade, rapidez, facilidade de estocagem, a utilização de pequenas quantidades de amostra, a utilização em água doce ou salina e a ausência de problemas éticos (PERES, 2014; REIS, 2014). Por outro lado, apresenta como desvantagem a necessidade de ajustar a

salinidade por adição de cloreto de sódio ou sacarose (ABBAS et al., 2018; MARUGÁN et al., 2012).

O teste de toxicidade aguda com *V. fischeri*, constitui-se em comparar a luminescência natural da bactéria, antes e após um intervalo de exposição (de 15 a 30 min) a uma amostra-alvo. Este teste é possível em função do metabolismo da bactéria ser sensível a baixas concentrações de compostos tóxicos, afetando a intensidade de luz emitida (MARTÍNEZ-COSTA et al., 2018; YU et al., 2014). Logo, a diferença obtida na emissão de luz indicará a toxicidade da amostra e o resultado será expresso como porcentagem de inibição de luminescência (BARISÇI et al., 2018; ZADOROZHNYAYA et al., 2015).

Na literatura, são encontrados diversos trabalhos que utilizaram a bactéria *V. fischeri* como organismo em testes ecotoxicológicos em matrizes aquosas com fármacos (RICARDO et al., 2018; WANG et al., 2016)

Gmurek, Horn e Majewsky (2015) avaliaram a toxicidade do fármaco sulfametoxazol bem como dos seus produtos de degradação, observando-se uma redução na luminescência da bactéria quando exposta às amostras obtidas durante o processo de degradação, o que evidência a formação de produtos de degradação mais tóxicos quando comparado ao GEN inicialmente.

Ma e colaboradores (2016) avaliaram a toxicidade do fármaco genfibrozila e seus produtos de degradação, obtendo-se uma luminescência 50% maior no produto de degradação em relação ao GEN, evidenciando-se que o fármaco possui maior toxicidade do que os seus intermediários gerados.

Zhao e colaboradores (2017) avaliaram a toxicidade dos fármacos fluoxetina e norfluoxetina e de seus produtos de degradação, sendo obtida uma diminuição da luminescência, em pH 8, de 20 e 32% respectivamente. Em pH 3,0 a inibição da luminescência caiu para 14 e 22% respectivamente.

Kong e colaboradores (2018) avaliaram a toxicidade dos reguladores lipídicos: ácido clofibrato, benzafibrato e genfibrozila, sendo obtida uma toxicidade de 80% em pH 8,4 após 13 min de radiação UV isolada.

## 2.4 Processos convencionais de tratamento de água e suas limitações

Os processos convencionais de tratamento (Tabela 1) foram projetados para reduzir a carga de poluentes orgânicos, nutrientes e microrganismos patogênicos, não objetivando, especificadamente, a remoção de contaminantes de interesse emergentes presentes no esgoto, sendo considerados ineficientes para este fim. Assim, estudos estão sendo feitos com o intuito de se combinar diferentes processos para o tratamento de águas e efluentes, que sejam mais eficientes, com menores custos e ecologicamente mais corretos (PERISIC et al., 2016; SANTOKE; COOPER, 2017).

Os processos físicos são caracterizados por apenas transferir o(s) contaminante(s) para uma nova fase, sendo necessário um tratamento posterior para degradá-los (MELO, 2009).

Os processos biológicos são baseados na oxidação bioquímica de compostos orgânicos pela ação de micro-organismos (usualmente bactérias), convertendo-os a dióxido de carbono e água (MONTEAGUDO et al., 2013; OLLER; MALATO; SANCHEZ-PEREZ, 2011). Embora apresentem menores custos de investimento, estes apresentam algumas desvantagens: (i) elevado tempo de reação; (ii) demanda por grandes áreas e (iii) presença de compostos tóxicos e não passíveis à biodegradação pelos microrganismos, inviabilizando a aplicação deste processo para determinados tipos de contaminantes presentes nos efluentes (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; XU et al., 2016).

**Tabela 1** - Métodos convencionais de tratamento.

Físicos	Químicos	Biológicos
Arraste com ar	Estabilização química	Lodos ativados
Adsorção	Ozonólise	Lagoas aeradas
Centrifugação	Fotólise	Digestão anaeróbica
Extração líquido-líquido	Clorólise	Tratamento enzimático
Destilação/Destilação por vapor	Eletrólise	Filtros de percolação
Evaporação	Hidrólise	Lagoas de estabilização
Filtração/Ultrafiltração	Neutralização	
Microondas	Oxidação/Redução	
Sedimentação	Precipitação	
Cristalização por congelamento		
Troca iônica		
Osmose reversa		
Eletrodialise		

Fonte: Gálvez, 2001.

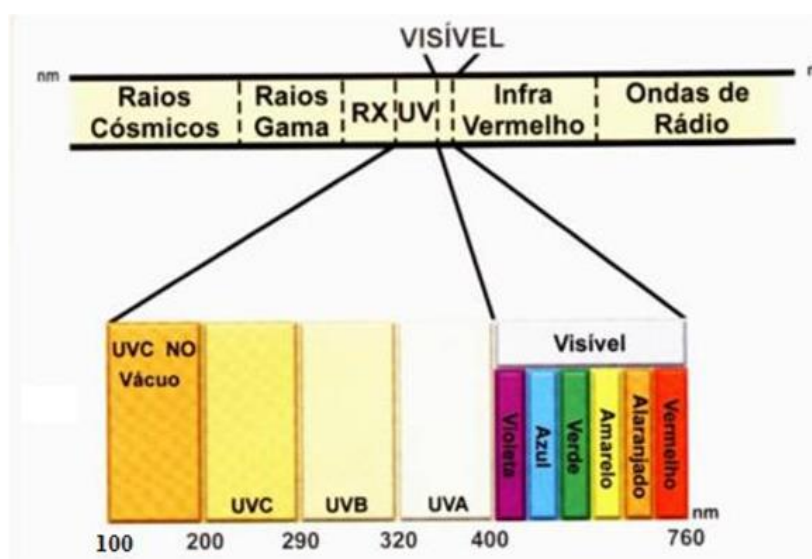
Comportamento semelhante ocorre para os processos químicos, os quais não conseguem atingir a mineralização completa dos contaminantes, podendo ocorrer à formação de subprodutos mais tóxicos que o contaminante inicial (MELO, 2009).

Diante deste contexto, destaca-se a importância de realizar estudos avaliando a aplicação de novos processos de tratamento, que garantam não só uma boa eficiência na degradação desses poluentes, mas que também levem a minimização da quantidade e às emissões, possibilitando o reuso de efluentes (MONTEAGUDO et al., 2013; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). Sendo assim, o uso da radiação ultravioleta associado aos Processos Oxidativos Avançados têm atraído interesse tanto da comunidade científica como industrial, visto que estes podem ser aplicados como uma etapa alternativa ou complementar aos processos convencionais comumente utilizados (DUTTA et al., 2015; ZHOU et al., 2016).

### 2.5 Radiação Ultravioleta aplicada a degradação de fármacos

A radiação ultravioleta (UV) é uma pequena porção da radiação total recebida do sol, tendo sido descoberta em 1801 pelo físico alemão Johann Wilhelm Ritter. No espectro das ondas eletromagnéticas provenientes do sol, a UV está entre os raios-X e a luz visível, podendo ser dividida em UV- Vácuo ou UV-V (100 a 200 nm); UV-C (200 a 280 nm); UV-B (280 a 315 nm), UV-A (315 a 400 nm) (GUARATINI et al., 2009; WRIGHT; CAIRNS, 1998), conforme Figura 3.

**Figura 3** - Espectro eletromagnético da radiação.



Fonte: Diaz, 2015.

A utilização da radiação UV vem sendo a base de várias tecnologias de oxidação química, onde a ação da radiação é capaz de decompor moléculas orgânicas pela clivagem das ligações existentes nestes compostos ou pela geração de radicais hidroxilas provenientes da fase aquosa onde se encontra o poluente disperso, sendo estes processos denominados de fotólise direta (COLMENAR et al., 2015; MELO et al., 2009)

A temperatura ambiente, a maior parte das moléculas encontra-se no estado fundamental (menor energia). Ao se incidir algum tipo de radiação (com energia suficiente) sobre a molécula, esta é absorvida de forma a promover um elétron para um nível energético mais elevado (Equação 1). Logo, a molécula permanece nesse estado por um intervalo de tempo muito curto (entre  $10^{-9}$  a  $10^{-8}$  s) retornando ao estado fundamental através de um ou vários mecanismos como fluorescência, fotofosforecência, colisão interna, colisão, etc (Equação 2), ou se decompõe em outras moléculas (Equação 3), sofrendo uma reação fotoquímica (TARR, 2003).



Em função disso, a fotólise é frequentemente apontada como uma alternativa na remoção de poluentes em concentrações traços presentes na água, em função da maioria dos contaminantes serem fotossensíveis e absorverem em uma determinada região espectral a luz incidente da fonte de radiação (PRADOS - JOYA et al., 2011).

Sirtori e colaboradores (2012) investigaram a degradação de flumequina ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) sob radiação solar simulada (300-800 nm) em água desionizada e água do mar sintética, ocorrendo uma degradação de 85 e 66%, respectivamente.

Liu e colaboradores (2015) estudaram a degradação de uma mistura de florfenicol e tianfenicol em água desionizada, alcançando uma degradação de 95 e 91%, respectivamente, ao se trabalhar em uma concentração de  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  de ambos os fármacos. Ao se aumentar a concentração dos fármacos para  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , ocorreu uma diminuição na eficiência de degradação para 77 e 76%, respectivamente.

Giannakis e colaboradores (2017) avaliaram a degradação do antidepressivo venlafaxina ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em água desionizada e água residuária, apresentando uma eficiência de degradação de 90 e 78%, respectivamente, após 163 min de radiação UV-C em pH 7,0.

Perini e colaboradores (2018) estudaram a degradação simultânea dos antibióticos ciprofloxacina, amoxicilina, sulfatiazina e sulfametazina em efluente hospitalar após tratamento biológico, alcançando uma eficiência de remoção de 80 a 95% dos antibióticos ( $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ), após 90 min de radiação UV-C em pH 7,4.

Pelo levantamento realizado na literatura, observou-se que a eficiência da fotólise sofre influência de inúmeros parâmetro, entre os quais: (i) pH; (ii) composição da matriz; (iii) concentração do contaminante orgânico; (iv) fonte de radiação; (v) tempo de irradiação, dentre outros (TROVÓ et al., 2009; YUA et al., 2011), devendo ser avaliados a fim se buscar a melhor condição e posteriormente vir ser aplicado de forma associada a uma tecnologia avançada de tratamento. No presente trabalho serão avaliados os parâmetros *i*, *ii* *iv* e *v* apresentados anteriormente.

## 2.6 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os estudos sobre os POA iniciaram em 1972, após Fujishima e Honda relatarem a oxidação da água em suspensão de  $\text{TiO}_2$  irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; NEZAR; LAOUFI, 2018). Em 1998, foi lançado nos EUA o Handbook of Advanced Oxidation Processes (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), contribuindo para a disseminação do conhecimento destes processos.

Os POA são processos de tratamento em desenvolvimento, efetivos e não seletivos no tratamento de águas e efluentes, sendo indicado para a degradação de poluentes orgânicos específicos que não são removidos pelas técnicas convencionais de tratamento em função da elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade do poluente, convertendo-os a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (KANAKARAJU et al., 2018; VERLICCHI et al., 2015). Estes processos podem ser empregados como tratamento isolado ou integrados a outros processos, tais como o tratamento biológico (MÉNDEZ et al., 2015; SCHNEIDER et al., 2014).

A combinação de processos é realizada em função da complexidade de muitas matrizes, limitando a aplicação única de um tratamento, ou buscando a redução de custos, haja vista que os POA demandam reagentes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ ) e energia elétrica (uso de radiação

UV). Os POA não são indicados como pré-tratamento ao processo biológico caso o efluente apresente uma Demanda Química de Oxigênio (DQO) acima de  $5,0 \text{ g L}^{-1}$ , uma vez que o consumo de reagentes inviabilizaria o tratamento (ANDREOZZI et al., 1999).

Os POA são baseados na geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), os quais possuem baixa seletividade e um alto potencial padrão de redução (+2,73 V) (Equação 4). Este valor é maior que o dos oxidantes comumente usados (cloro, hipoclorito e ozônio), perdendo apenas para o flúor (+3,03 V) (COSTA, CANGERANA, 2016; DEWIL et al., 2017).



Os POA podem ser divididos em dois grupos, os que envolvem reações homogêneas, como os processos que utilizam  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , radiação UV ou visível (FERNANDEZ-CASTRO et al., 2015; MARCELINO et al., 2015) e os que envolvem reações heterogêneas, na presença de catalisadores sólidos metálicos (catalisadores a base de ferro ou dióxido de titânio), podendo ser irradiados ou não - Tabela 2 (MARCELINO et al., 2015; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

**Tabela 2** - Tipos de Processos Oxidativos Avançados.

	<b>Homogêneos</b>	<b>Heterogêneos</b>
<b>Irradiação</b>	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{UV}$
	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	Feixe de elétrons	Fotocatalisador/UV
	Ultrassom	Fotocatalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	Ultrassom/UV	
<b>Sem irradiação</b>	Ultrassom/ $\text{H}_2\text{O}_2$	
	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	Catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2$
		$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

**Fonte:** Nogueira; Jardim, 1998.

Os POA oferecem as seguintes vantagens em relação aos processos de tratamento convencionais: (i) transformam produtos refratários em produtos biodegradáveis; (ii) podem ser combinados com outros processos de pré e pós-tratamentos; (iii) possibilitam tratamento *in situ*; (iv) apresentam grande poder oxidante, com elevadas velocidades de reação (mineralizam rapidamente o poluente); (v) possuem maior estabilidade diante de mudanças extremas de pH; (vi) melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;



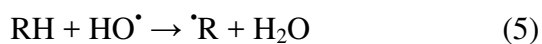
(vii) usualmente não geram lodo que requer um processo de tratamento ou disposição; e (viii) não transferem o contaminante de fase, mas ocasiona sua degradação (VAN DOORSLAER et al., 2015; ZAKERSALEHI; NADAGOUDA; CHOI, 2013).

Atualmente os POA têm sido aplicados ao tratamento de diferentes tipos de efluentes e contaminantes, entre os quais os fármacos (RICARDO et al., 2018; THANEKAR; PANDA; GOGATE, 2018).

A principal desvantagem de alguns destes processos (fotólise de  $H_2O_2$  e  $O_3$ ) está associada à dependência do uso de radiação artificial para se atingir elevadas taxas de mineralização dos poluentes, haja vista que a energia solar possui somente 5% de radiação UV, elevando o custo no emprego de tais processos de tratamento (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; TREBSE et al., 2016).

De maneira geral, os radicais hidroxilas reagem com a maioria das moléculas orgânicas pela adição do radical a sistemas insaturados, abstração do átomo de hidrogênio e transferência direta de elétrons (Equações 5 a 7), proporcionando diferentes reações com as moléculas dos contaminantes (QUIÑONES et al., 2015).

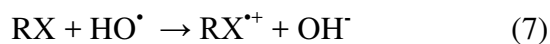
Abstração de átomo de hidrogênio (geralmente com hidrocarbonetos alifáticos).



Adição eletrofílica (geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos).



Transferência eletrônica (geralmente com compostos halogenados)



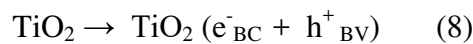
Entre os POA existentes, nesse trabalho foram utilizados os processos de fotocatalise heterogênea com  $TiO_2$  ( $TiO_2/UV-A$ ) e a peroxidação fotoassistida ( $H_2O_2/UV-C$ ).

### 2.6.1 Fotocatálise heterogênea utilizando $TiO_2$

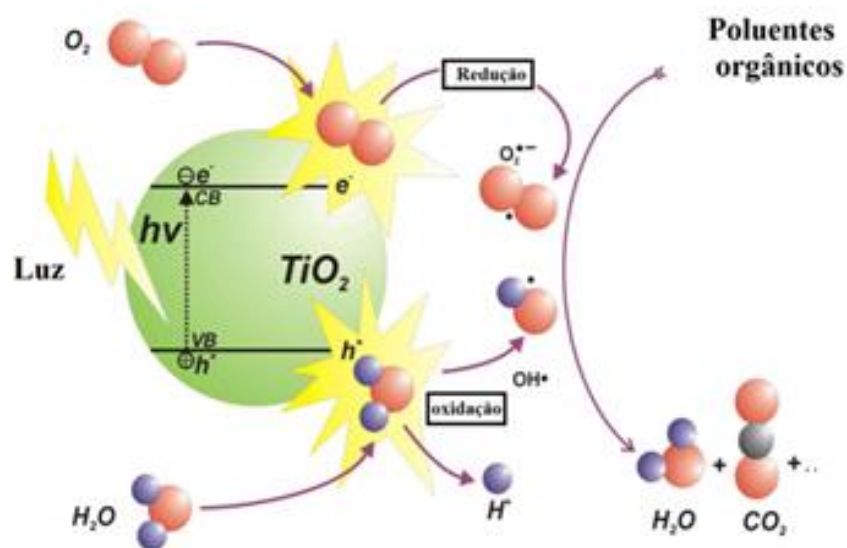
A fotocatalise ou oxidação fotocatalítica é definida pela União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) como: “Alteração na velocidade de uma reação química ou sua iniciação, sob a ação de radiação ultravioleta (UV), visível, ou infravermelha (IV) na presença de uma substância, o fotocatalisador, que absorve a luz e está envolvido na transformação química dos compostos da reação” (MAMANE et al., 2014; UMAR et al., 2014).

A fotocatalise heterogênea consiste na excitação eletrônica de um óxido semiconductor, como o dióxido de titânio, por meio de luz solar ou artificial, gerando radicais hidroxilas que são responsáveis por oxidar a matéria orgânica (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; NEZAR; LAOUFI, 2018).

A energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do “*band gap*” (Figura 4), que consiste na diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), necessária para excitar o elétron do semiconductor, promovendo-o e gerando um par elétron/lacuna – Equação 8 (BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014; NOSAKA; NOSAKA, 2017).

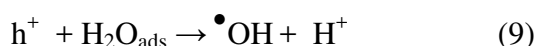


**Figura 4** - Esquema representativo da fotoativação de um semiconductor para a produção de radicais oxidantes.

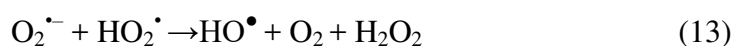
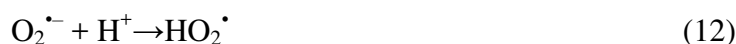


Fonte: Adaptado de Ibhadon; Fitzpatrick (2013).

A lacuna gerada apresenta um elevado potencial padrão de redução, na faixa de + 2,0 a + 3,5 V, o que possibilita a oxidação de uma grande quantidade de moléculas de poluentes (NEZAR; LAOUFI, 2018; SAHEL et al., 2016). No entanto, acredita-se que a principal reação que corresponde à oxidação se dê pela presença de moléculas de água ou de íons hidroxila adsorvidas na superfície do semiconductor, responsáveis pela geração do radical hidroxila (Equações 9 e 10), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico (KHAKI et al., 2017; ZHONG; HAGHIGHAT; LEE, 2015).



Os elétrons presentes na banda de condução, livres ou presos em sua superfície, reduzem o O<sub>2</sub> adsorvido, formando o radical superóxido, o que reduz a probabilidade de recombinação do par elétron-lacuna (Equação 11). Esta espécie radicalar é bastante oxidante, e gera novas formas radicalares – conforme mostra as Equações de 12 a 15 (ZHAN et al., 2014; ZHONG; HAGHIGHAT; LEE, 2015).



A maior concentração de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, proporciona uma maior produção de radicais hidroxilas no meio reacional (KHAKI et al., 2017; SCHNEIDER et al., 2014).

Vários semicondutores podem ser utilizados na fotocatalise heterogênea, tais como: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZnS, CdS e TiO<sub>2</sub> (ABDEL - WAHAB et al., 2017; IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Contudo, o TiO<sub>2</sub> é o mais amplamente utilizado devido a algumas propriedades, entre as quais: (i) insolubilidade em água; (ii) fotoestabilidade; (iii) estabilidade química em uma ampla faixa de pH; (iv) resistência química e mecânica; (v) possibilidade de ativação pela luz solar (redução dos custos do processo); (vi) possibilidade de imobilização e alta atividade

catalítica e (vii) nenhum aditivo químico é obrigatório (KHAKI et al., 2017; ZHAN et al., 2014).

Nos últimos anos, a fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  tem se destacado como alternativa na remoção de poluentes de diversas classes em diferentes matrizes (MOLINARI et al., 2017; RIBEIRO et al., 2015). Na literatura, existem inúmeros trabalhos que utilizam o  $\text{TiO}_2$  como catalisador, na degradação de inúmeras classes de poluentes, entre os quais os fármacos (ARMAKOVIC et al., 2018; CRUZ et al., 2017), podendo ser destacados alguns trabalhos entre os anos de 2015 a 2018, conforme Tabela 3.

**Tabela 3** – Algumas contribuições científicas, encontradas no período de 2015 a 2018, referente à aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de fármacos em matrizes aquosas.

Alvo	Eficiência e principais conclusões	Referência	País
Degradação de metoprolol, em água desionizada e efluente ETE.	Após 180 min de irradiação, em pH 6,8 houve a degradação de 70% do fármaco ( $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) utilizando $400 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2$ em água desionizada e 44% em efluente de ETE. Tais resultados demonstram que para matrizes mais complexas, a degradação diminui em função da interferência dos constituintes presentes.	[CAVALCANTE et al., 2015]	Brasil
Degradação de carbamazepina em água destilada	Houve 99 e 74% , respectivamente, de degradação e mineralização do fármaco ( $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) utilizando $1000 \text{ mg L}^{-1}$ do catalisador após 90 min de reação em pH 7,0.	[CARABIN; DROGUI; ROBERT, 2015]	Canada
Degradação de 17- $\alpha$ - etinilestradiol em água destilada	O processo $\text{TiO}_2/\text{UV}$ proporcionou a degradação de 48% do fármaco ( $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) após 4 h de radiação. Para o processo $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , a remoção foi de 54%, demonstrando que a introdução do óxido $\text{WO}_3$ não eleva significativamente a eficiência de degradação.	[OLIVEIRA et al., 2015]	Brasil
Degradação de ácido acetilsalicílico em água destilada	A uma concentração de $165,0 \text{ mg L}^{-1}$ do fármaco, em pH 3,0 ocorreu a completa degradação do fármaco, alcançando 87% de mineralização, após 360 min.	[GARZA - CAMPOS et al., 2016]	México
Degradação de ibuprofeno e diclofenaco em água destilada	A uma concentração inicial do fármaco ( $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), em pH 5,7 o processo de fotocatalise combinado com ozonização levou a uma completa degradação e mineralização após 90 min de reação.	[AZIZ et al., 2017]	Alemanha

Continuação da Tabela 3

Alvo	Eficiência e principais conclusões	Referência	País
Degradação de ibuprofeno em água desionizada	Degradação de 99% do fármaco (20,0 mg L <sup>-1</sup> ) ao se utilizar 500 mg L <sup>-1</sup> de TiO <sub>2</sub> na forma anatase.	[EL-SHEIKH et al., 2017]	Alemanha
Degradação de venlafaxina em água destilada	Houve a completa degradação do fármaco (10,0 mg L <sup>-1</sup> ) em pH 4,0, após 30 min de irradiação utilizando-se 400 mg L <sup>-1</sup> de TiO <sub>2</sub> .	[LAMBROPOULOU et al., 2017]	Grécia
Degradação de cloranfenicol em água desionizada	A partir de uma concentração de 5,0 mg L <sup>-1</sup> de clorofenicol, houve uma eficiência de degradação de 85% em pH 8,0 e de 97,5% em pH 4,0 após 60 min de irradiação, utilizando 1000 mg L <sup>-1</sup> de TiO <sub>2</sub> .	[ZHANG et al., 2018]	China
Degradação de citarabina em água desionizada	A partir de uma concentração inicial do fármaco (10,0 mg L <sup>-1</sup> ) degradou-se completamente o fármaco, obtendo-se uma mineralização de 80% utilizando-se 400,0 mg L <sup>-1</sup> de TiO <sub>2</sub> sob radiação solar, após 360 min de irradiação em pH 6,7.	[KOLTISAKIDOU et al., 2018]	Grécia
Degradação de ibuprofeno em água desionizada, águas residuárias e efluente da indústria farmacêutica	Em água desionizada, a uma concentração inicial do fármaco (60 mg L <sup>-1</sup> ) degradou-se totalmente e a mineralização 53%, após 90 min de irradiação em pH 5,3, empregando-se 1000 mg L <sup>-1</sup> de TiO <sub>2</sub> . Em água residuária, a uma concentração inicial do fármaco (213 mg L <sup>-1</sup> ) a eficiência de degradação foi de 42% em 30 min de reação, em pH 5,3 e 1000 mg L <sup>-1</sup> de TiO <sub>2</sub> . Em efluente da indústria farmacêutica, a uma concentração inicial do fármaco (213 mg L <sup>-1</sup> ) a eficiência de degradação foi total e a mineralização foi de 57%, ao se empregar 2500 mg L <sup>-1</sup> de TiO <sub>2</sub> em pH 5,0.	[JALLOULI et al., 2018]	Túnia

Fonte: Paniagua, 2018.

No entanto, a fotocatalise heterogênea apresenta algumas limitações que impossibilitam seu uso em larga escala: (i) em alguns casos a mineralização completa do poluente é atingida de forma lenta e a eficiência do processo, em termos de consumo de energia, só é viável para efluentes diluídos (KIM et al., 2011; SILVA et al., 2014); (ii) a dificuldade na recuperação das partículas do fotocatalisador após o tratamento da água (CHOINA et al., 2013; KIM et al., 2011) e (iii) os custos com reagentes e energia tornariam o

processo de fotocatalise inviável, economicamente, para aplicação em larga escala (CHONG et al., 2010; SILVA et al., 2014). No entanto, a fotocatalise pode ser ativada por intermédio da radiação solar e ser aplicada como fonte de radiação em países com incidência solar durante a maior parte do ano, como o Brasil, reduzindo os custos com energia e viabilizando sua aplicação.

Vários parâmetros influenciam o processo de fotocatalise com  $\text{TiO}_2$ , entre eles: (i) pH; (ii) temperatura; (iii) concentração de  $\text{TiO}_2$ ; (iv) natureza do contaminante orgânico; (v) característica da fonte de radiação (solar ou artificial); (vi) presença e concentração de oxidantes auxiliares ( $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e (vii) presença de ânions na matriz (CHEKIR et al., 2017; ZHONG; HAGHIGHAT; LEE, 2015), dentre os quais serão discutidos os itens *i*, *iii*, *vi* e *vii* com base na literatura.

### 2.6.1.1 pH

O pH é um parâmetro operacional importante nas reações fotocatalíticas que ocorrem na superfície das partículas do catalisador, afetando sua carga, o tamanho dos agregados, a hidrofobicidade, o modo de adsorção (KOLTISAKIDOU et al., 2017; WIEDMER et al., 2016) e quantidade de  $\text{HO}^\bullet$  produzidos (BOUTITI et al., 2017; CARP, HUISMAN, RELLER, 2004), além de ocorrer problemas de desativação com o fotocatalisador (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; XEKOUKOULOTAKIS et al., 2012).

O fator que determina a carga elétrica de uma superfície sólida em solução aquosa é o Ponto de Carga Zero (Point Charge Zero - PCZ). O PCZ representa o pH em que a superfície encontra-se neutra, sendo que para o  $\text{TiO}_2$  este valor se encontra próximo a pH 6,7. Valores de pH inferiores ao PCZ fazem com que a superfície apresente carga positiva enquanto valores superiores, carga negativa (JALLOULI et al., 2018; KOLTSAKIDOU et al., 2017).

Quando o pH do meio reacional for igual ao  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do fotocatalisador, a carga superficial neutra das partículas é incapaz de produzir a rejeição interativa para a separação sólido-líquido, induzindo-se à agregação do fotocatalisador e levando a posterior sedimentação (MALATO et al., 2009; MIRZAEI et al., 2016). O ajuste do pH ao valor do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  pode ser uma vantagem para separar o fotocatalisador da água (por sedimentação e/ou filtração) (CHONG et al., 2010; JALLOULI et al., 2018).

### *2.6.1.2 Concentração do catalisador*

A concentração do catalisador influencia diretamente no processo fotocatalítico, uma vez que ocorre um aumento na área superficial disponível para a adsorção e consequentemente maior número de sítios oxidativos disponíveis para a degradação do poluente (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; CHOINA et al., 2013). No entanto, a presença de fotocatalisador acima de um nível de saturação pode causar, devido à turbidez, um efeito inibidor sobre a penetração da luz, em função da diminuição da quantidade de fótons que serão efetivamente transferidos, o que consequentemente diminui a eficiência de degradação dos poluentes (ABDEL - WAHAB et al., 2017; KOLTISAKIDOU et al., 2017). Além disso, pode haver agregação das partículas do catalisador em suspensão, diminuindo a área superficial que contém os sítios ativos (JALLOULI et al., 2018; STRINI et al., 2013).

Gogate e Pandit (2004) relataram em seu trabalho que o uso de catalisador em excesso, reduz a quantidade de fotoenergia que é transferida ao meio em função da maior opacidade conferida pelas partículas do catalisador, diminuindo a velocidade de degradação dos poluentes.

Estudos realizados por Buth (2009) confirmam que a eficiência de degradação fotocatalítica é diretamente proporcional à concentração do fotocatalisador até determinado ponto, uma vez que existe a máxima quantidade do catalisador a qual todas as partículas têm acesso à energia proveniente dos fótons.

Para qualquer aplicação fotocatalítica, a concentração ideal do fotocatalisador deve ser determinada, a fim de evitar o excesso do mesmo e garantir a eficiente absorção de luz (HERRMANN, 2010). Além disso, a concentração ideal depende da geometria e das condições de trabalho do fotorreator (MALATO et al., 2009).

### *2.6.1.3 Característica da fonte de radiação*

A radiação é definida como a energia necessária para a ativação do catalisador e, o comprimento de onda deve fornecer a energia mínima para promover os elétrons da BV para BC. Na literatura, existem diversos tipos de sistemas fotocatalíticos que utilizam irradiação artificial ultravioleta (ARELLANO; MARTINEZ, 2010) e visível (MALATO et al., 2009).

A radiação ultravioleta (UV) pertence ao espectro eletromagnético e pode ser classificada como UV-A, UV-B e UV-C, de acordo com o seu comprimento de onda de emissão (Tabela 4).

**Tabela 4** - Classificação da radiação UV.

Classificação	$\lambda$ (nm)	Energia do fóton (eV)
UV-A	315 – 400	3,10 - 3,94
UV-B	280 – 315	3,94 - 4,43
UV-C	100 – 280	4,43 - 12,4

**Fonte:** Chong et al., 2010.

As diferentes fontes de radiação causam uma consequência profunda na velocidade da reação fotocatalítica, e isso é dependente do tipo de fotocatalisador utilizado (CHONG et al., 2010). A ativação do  $\text{TiO}_2$  pela radiação UV-A fornece fótons de luz suficientes para ativação fotônica deste fotocatalisador (CHONG et al., 2010; GOGATE; PANDIT, 2004).

É possível utilizar radiação solar ou artificial. As fontes de radiação artificial podem ser de baixa, média e alta pressão, sendo as lâmpadas de vapor de mercúrio, de arco de Xe, de Hg-Xe e de luz negra, as mais amplamente utilizadas. O tipo de lâmpada a ser escolhida leva em consideração a economia, sua disponibilidade em ser adquirida e sua configuração que pode ser de forma axial ou no centro do reator de forma vertical (GOGATE; PANDIT, 2004; MACHADO et al., 2012).

O uso de radiação solar contribui para a redução do consumo de energia e, é ecologicamente viável, visto que é uma fonte inesgotável de energia (GIMENO et al., 2016; MALATO et al., 2016). Nos últimos 20 anos, vários reatores fotocatalíticos solares foram desenvolvidos para o tratamento de água e efluente. A eficiência de degradação de diferentes classes de compostos orgânicos tóxicos mostrou-se eficiente, tornando os processos de fotocatalise ativado por luz solar bastante atrativos (AGUILLÓ-BARCELÓ et al., 2013; MIRALLES-CUEVAS et al., 2014).

A intensidade da luz UV também influencia na cinética de degradação. Em geral, há um aumento na velocidade de degradação com o aumento da irradiância durante a fotocatalise (GAYA; ABDULLAH, 2008; ZHANG et al., 2017). Alguns estudos mostraram que a velocidade de degradação aumenta linearmente com o aumento da irradiância até  $30 \text{ W m}^{-2}$  (HERMANN, 2010). Segundo Malato e colaboradores (2009), altas intensidades de radiação passam a não influenciar o processo fotocatalítico, dependendo somente da transferência de massa na reação.



Vários estudos de degradação fotocatalítica utilizando radiação solar têm sido publicados na literatura (KOLTSAKIDOU et al., 2017; MALATO et al., 2016; TRAWINSKI; SKIBINSKI; SYZMANSKI, 2018).

#### 2.6.1.4 Presença de oxidantes auxiliares

A presença de oxidantes auxiliares é uma estratégia para inibir a recombinação do par  $e^-/h^+$ . Os agentes oxidantes mais comumente utilizados em fotocatalise heterogênea são: peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), ozônio ( $O_3$ ), persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ), bromato ( $BrO_3^-$ ), clorato ( $ClO_3^-$ ) e periodato ( $IO_4^-$ ) (AMASHA; BAALBAKI; GHAUCH, 2018; TAMARO et al., 2016).

Estas espécies atuam como aceptores de elétrons na reação, podendo levar a diferentes efeitos: (i) aumentar o número de elétrons capturados, evitando a recombinação dos pares  $e^-/h^+$ ; (ii) gerar mais radicais  $HO^\bullet$  e outras espécies oxidantes; (iii) aumentar a velocidade de oxidação de compostos intermediários e (iv) evitar problemas causados por uma baixa concentração de  $O_2$  (MALATO et al., 2009; YANG et al., 2016). Dentre os agentes oxidantes, o  $H_2O_2$  é o mais utilizado em razão da sua versatilidade e baixo custo, se decompondo em  $H_2O$  e  $O_2$  (NOSAKA; NOSAKA, 2017; TRAWINSKI. SKIBINSKI; SYZMANKI, 2018 ).

No entanto, o uso de  $H_2O_2$  em altas concentrações combinado com  $TiO_2$ , poderá reduzir a eficiência do processo uma vez que pode se adsorver sobre a superfície do dióxido de titânio saturando-a e levando o catalisador a diminuir sua atividade catalítica (LEDAKOWICZ; GONERA, 1999; NOSAKA; NOSAKA, 2017).

O processo  $TiO_2/H_2O_2/UV$  tem sido amplamente utilizado na remoção de diversos tipos de contaminantes em diferentes tipos de matrizes, entre os quais os fármacos (CIZMIC et al., 2017; LUTTERBECK et al., 2015), podendo ser destacados alguns trabalhos encontrados entre os anos de 2015 a 2018, conforme Tabela 5.

**Tabela 5** - Algumas contribuições científicas encontradas no período de 2013 a 2018, referente a aplicação do processo  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  na degradação de fármacos em diferentes matrizes aquosas.

Tema abordado	Principais Conclusões	Referências	País
Degradação de flumequina em água desionizada	O processo $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , apresentou uma eficiência de degradação de 55% após 15 min de reação, utilizando-se $0,31 \text{ mmol L}^{-1}$ do catalisador. Ao se adicionar $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ , a eficiência aumentou para 82% após 15 min de reação em pH 7,0 a uma concentração inicial do fármaco de $500 \mu\text{g L}^{-1}$	[RODRIGUES-SILVA et al., 2013]	Brasil
Degradação de clorotetraciclina em água desionizada	A uma concentração inicial do fármaco de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ , houve a degradação e mineralização, respectivamente, de 98% e 67% após 120 min de reação.	[DAGHRIR; DROGUI; KHAKANI, 2013].	Canadá
Degradação de 5-fluorouracila em água desionizada	A eficiência de degradação e de mineralização foi de 99 e 70%, respectivamente, do fármaco ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) após 30 min de reação.	[LUTTERBECK et al., 2015]	Alemanha
Degradação de p-clorofenol em água desionizada	A combinação dos processos $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ atingiu uma degradação de 98% do fármaco usando $1,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ e $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2$ após 150 min de reação em pH 6,7.	[NGUYEN; JUANG, 2015]	Taiwan
Degradação do antihelmíntico praziquantel em água desionizada	Ao se adicionar $64 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ ao $\text{TiO}_2$ , o tempo de reação de 7 h (usando $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) caiu para 7 min de reação em pH 5,5, elevando a eficiência de degradação de 94 para 100%.	[CIZMIC et al., 2017]	Croácia
Degradação de flumequina e claritomicina em água desionizada	A uma concentração inicial de $30 \text{ mg L}^{-1}$ dos fármacos. A eficiência de degradação chega a 94% com uma taxa de mineralização de 76%, ao se utilizar $2 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ combinado com $\text{TiO}_2$ .	[LOU et al., 2017]	França
Degradação do antidepressivo lopaxina em água desionizada	A partir de uma solução estoque de $10 \text{ mg L}^{-1}$ do fármaco, a eficiência de degradação foi de 95% com $100 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2$ e total após a adição de $10 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ , ambos após 5 h de irradiação em pH 6,50.	[TRAWINSKI. SKIBINSKI; SYZMANKI, 2018]	Polônia

Fonte: Paniagua, 2018.

### 2.6.2 Processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C

O emprego do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> torna-se mais eficiente quando combinado com outros reagentes ou fontes de energia capazes de dissociá-lo para gerar radicais hidroxila - HO<sup>•</sup> (DE LA CRUZ et al., 2012; PABLOS et al., 2015).

A peroxidação fotoassistida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C), se baseia na fotólise do peróxido de hidrogênio na presença da radiação UV-C, constituindo-se em um dos POA mais empregados na degradação de contaminantes de interesse emergente, sendo mais eficiente do que o uso dos processos de peroxidação e fotólise separados (RUSSO et al., 2018; SHU et al., 2013). A maior eficiência observado no processo é ocasionada pela maior geração de HO<sup>•</sup> que ocorre pela clivagem do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença da radiação UV, a qual gera dois mols de radicais hidroxila por mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 16). Estes degradam a matéria orgânica, formando compostos mais simples (Equação 17) (QUINONES, et al., 2015).



Em relação a outros POA, a fotólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta as seguintes vantagens: (i) a não formação de lodo durante o tratamento; (ii) completa miscibilidade com a água; (iii) estabilidade e disponibilidade comercial; (iv) não apresenta problemas de transferência de fase e apresenta (v) baixos custos de investimento (MATAFONOVA; BATOEV, 2018; NAGEL- HASSEMER, et al., 2012). Por outro lado, apresenta as seguintes desvantagens: (i) coeficiente de absorção para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o rendimento quântico são baixos em  $\lambda > 250$  nm; (ii) utiliza lâmpadas específicas e filtros de quartzo; (iii) não permite empregar radiação solar e (iv) possui elevado custo operacional (MATAFONOVA; BATOEV, 2018).

O processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C tem sido amplamente utilizado na remoção de diversos tipos de contaminantes em efluentes, entre os quais os fármacos (LIAO et al., 2016; YU et al., 2015), conforme a Tabela 6.

**Tabela 6** - Síntese de algumas contribuições científicas, no período de 2013 a 2018, referente a aplicação do processo  $H_2O_2/UV$  na degradação de fármacos em diferentes matrizes aquosas.

Tema abordado	Principais Conclusões	Referência	País
Degradação de uma mistura de fármacos em água desionizada	Eficiência de degradação de 90% para os fármacos naproxeno, carbamazepina, diclofenaco, genfibrozila, ibuprofeno, cafeína e mecoprop usando um reator em batelada com $H_2O_2$ na concentração de 25,0 a 50,0 $mg L^{-1}$ , pH 7,0.	[SHU et al., 2013].	Canadá
Degradação de estrona em água residuária	A partir de uma concentração de 5,0 $mg L^{-1}$ do fármaco em pH 6,5, houve 95% de degradação e 10% de mineralização, após 60 min de irradiação.	[SARKAR et al., 2014]	Canada
Degradação de 17- $\beta$ -Estradiol em água desionizada	Eficiência de 60% e 45% de degradação e mineralização, respectivamente, após 60 min em pH 5, utilizando-se 10 $mg L^{-1}$ de $H_2O_2$ .	[MARTINEZ; QUEIROZ; PIRES, 2015]	Brasil
Degradação do antibiótico norfloxacin em água tratada	A partir de uma concentração inicial de 15,0 $mg L^{-1}$ do fármaco, em pH 7,0, ocorreu a degradação total em 65 min e 50% de mineralização ao se utilizar 2,1 $mmol L^{-1}$ de $H_2O_2$ .	[SANTOS; MEIRELES; LANGE, 2015]	Brasil
Degradação de atenolol, genfibrozila, primidona, trimetropina em água residuária após tratamento secundário.	Houve 86 e 93% de eficiência de degradação de todos os fármacos ao se utilizar, respectivamente 3,0 e 6,0 $mg L^{-1}$ de $H_2O_2$ em 30 min em pH 6,8, com uma taxa de mineralização de 90%.	[YU et al., 2015]	EUA
Degradação de florfenicol e tianfenicol em água desionizada	A partir de uma concentração inicial do fármaco (0,2 $mmol L^{-1}$ ), ocorreu a Degradação completa do florfenicol em 120 min de irradiação e de 95% do tianfenicol a partir de 150 min, utilizando-se 5,0 $mmol L^{-1}$ de $H_2O_2$ em pH 5,0.	[LIU et al., 2016].	EUA
Degradação de venlafaxina e O-desmetilvenlafaxina em água desionizada	A degradação atingiu 99,9% para venlafaxina e O-desmetilvenlafaxina, respectivamente, em 5 e 30 min de irradiação, utilizando-se 100 $mg L^{-1}$ de $H_2O_2$ em pH 6,0.	[GÁRCIA-GALÁN et al., 2016]	Espanha
Degradação de ciprofloxacina em água desionizada	Houve 99% de eficiência de degradação e 23% de mineralização do fármaco (10 $mg L^{-1}$ ) após 60 min de irradiação em pH 6,8, utilizando 10,2 $mg L^{-1}$ de $H_2O_2$ .	[OU et al., 2016]	China
Degradação de tetraciclina em água desionizada	Ocorreu 97% de eficiência de degradação após 120 min, partindo-se de uma concentração de oxidante de 174 $mmol L^{-1}$ em meio básico.	[CHEN et al., 2017]	China

Continuação da Tabela 6

Tema abordado	Principais Conclusões	Referência	País
Degradação de tamoxifeno em água desionizada	A uma concentração inicial de 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ do fármaco, houve a completa remoção após 4 h de irradiação.	[FERRANDO-CLIMENT et al., 2017]	Espanha
Degradação de tamoxifeno em água desionizada	A uma concentração inicial de 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ do fármaco, houve a completa remoção após 4 h de irradiação.	[FERRANDO-CLIMENT et al., 2017]	Espanha
Degradação de estavudina e zidovudina em água desionizada	A uma concentração inicial de estavudina (4,35 $\text{mg L}^{-1}$ ) e de zidovudina (4,50 $\text{mg L}^{-1}$ ) em pH entre 6,0 e 8,0 e uma concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ de 1,41 $\text{mmol L}^{-1}$ , ocorreu a completa degradação dos fármacos.	[RUSSO et al., 2018]	Itália
Degradação de nimesulida em água desionizada	Ao se aplicar uma $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100,0 \text{ mg L}^{-1}$ , atingiu-se 90% de eficiência de degradação e 70% de mineralização do fármaco (15, 0 $\text{mg L}^{-1}$ ), após 60 min de reação em pH 6,5.	[SILVA et al., 2018]	Brasil

Fonte: Paniagua, 2018.

Os parâmetros que influenciam no processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  são: (i) tipo de radiação; (ii) concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (iii) pH; (iv) concentração do contaminante orgânico; (v) temperatura e (vi) presença de ânions na matriz (GIANNAKIS et al., 2017; POYATOS et al., 2010). Neste trabalho serão avaliados os parâmetros destacados em *i*, *ii* e *iii*.

### 2.6.2.1 Tipo de radiação

Em geral, a fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é feita utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio (254 nm) de baixa ou média pressão para aumentar a velocidade de reação e reduzir a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  necessário. Contudo, aproximadamente 50% da energia consumida pelas lâmpadas são perdidas em forma de calor ou em emissões de comprimento de onda menores que 185 nm (PABLOS et al., 2015).

A utilização de irradiação com lâmpada UV-C vem sendo bastante empregada em tratamento de efluentes em função de sua alta capacidade em realizar quebra de moléculas dos contaminantes em estudo (GOUVÊA et al., 2013). Sua ação germicida em efluentes está associada ao comprimento de onda 254 nm (472,3  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) (BILOTTA; DANIEL, 2012; NOGUEIRA, 2013).

Sendo assim, a lâmpada germicida é uma alternativa mais barata e bastante utilizada. Por outro lado, apresenta uma eficiência menor em função de emitir na faixa de 100 a 280 nm, com região máxima em 253,7 nm e a absorção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 220 nm (VELO-GALA et al., 2017; ZHANG et al., 2017).

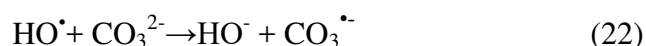
### 2.6.2.2 Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> afeta diretamente a produção máxima teórica dos radicais HO<sup>•</sup> gerados e, a degradação dos compostos aumenta até uma determinada concentração deste oxidante. Entretanto, o seu excesso pode favorecer a ocorrência de reações paralelas que diminuem a velocidade de degradação da matéria orgânica (Equações de 18 a 20) em função de atuar como sequestrador de radicais hidroxila (DURIGAN; VAZ; PERALTA-ZAMORA, 2012; MONDAL; SAHA; SINHA, 2018), ou por reações de recombinação entre estes radicais (AO; LIU, 2017; TAMBOSI et al., 2010), levando a formação do radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) (Equação 18), que possui um potencial de redução inferior ao do radical hidroxila. Isso afeta negativamente o processo, diminuindo a eficiência de degradação (MELO et al., 2009; ROCHA et al., 2012).

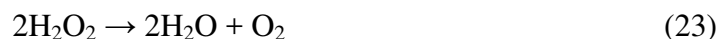


### 2.6.2.3 Influência do pH

A clivagem da molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apesar de ocorrer pela fotólise no UV é dependente do pH em que se encontra a solução (POYATOS et al., 2010; ZHU et al., 2018). O pH de operação deve ser baixo (pH < 4) para anular o efeito de espécies sequestradoras de radicais, tais como ânions carbonato e bicarbonato (Equações 21 e 22), levando a uma maior eficiência de degradação (GOGATE; PANDIT, 2004; MOREIRA et al., 2017).



Além disso, o pH afeta a estabilidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , visto que em meio básico, sua decomposição é favorecida (Equação 23) (LIU et al., 2015).

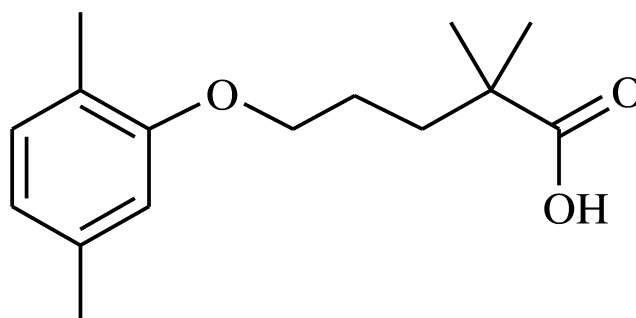


## 2.7 Fármacos estudados

Os fármacos foram escolhidos a partir de um trabalho de Bueno e colaboradores (2012) que realizaram o estudo de monitoramento na Espanha de um conjunto de 100 compostos orgânicos de interesse emergente provenientes de diversas classes (produtos de higiene pessoal, pesticidas, metabolitos e fármacos) durante um período de 2 anos em cinco estações de tratamento de esgoto em diferentes municípios da Espanha. Dentre os contaminantes 20 foram detectados em maior concentração e frequência em efluente de ETE, incluindo a genfibrozila, a hidroclorotiazida e o naproxeno. Além disso, ao se realizar o levantamento da literatura, observou-se uma escassez de trabalhos que reportassem estudos de degradação simultânea destes três fármacos em diferentes matrizes reais e em concentrações mais próximas as detectadas em diversas matrizes aquosas.

### 2.7.1 Genfibrozila

A genfibrozila - GEN (Figura 5) é considerada um regulador lipídico da classe dos fibratos (GRENNI et al., 2018; OSORIO et al., 2016), atuando de forma a reduzir os níveis de triglicerídeos no sangue e a produção de VLDL (do inglês "very lowdensity lipoprotein", lipoproteínas de baixa densidade) no fígado (partículas carregadoras de triglicerídeos na circulação sanguínea) pelo aceleramento da remoção de triglicerídeos no sangue (ARDILA et al., 2013; MA et al., 2016). A maioria dos fibratos (90%) administrados são absorvidos e excretados de forma inalterada. Alguns exemplos de fibratos prescritos na Europa e nos Estados Unidos incluem genfibrozila, fenofibrato, bezafibrato e ácido clofíbrico (GRENNI et al., 2013; HENRIQUES et al., 2016).

**Figura 5** - Fórmula estrutural da GEN

Fonte: Paiva, 2018.

Na Tabela 7, são apresentadas algumas propriedades físico-químicas do fármaco genfibrozila.

**Tabela 7** – Propriedades físico-químicas do GEN

Propriedade	Valor
Nome IUPAC	5-(2,5-dimetilfenol) - ácido - 2,2-dimetilpentanoico
Nomes tradicionais	gemfibrozil ou genfibrozila
Fórmula Molecular	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>
Composição química	C (71,97%), H (8,86%), O (19,17%)
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	250,338
Massa exata (Da)	250, 156894568
n.º CAS	25812-30-0
pKa	4,4
Solubilidade (mg mL <sup>-1</sup> )	3,09 (pH 5,8) e 235,49 (pH 7,7)
Polarizabilidade (A3)	27,93
Refratividade molar (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	71,82
Ponto isoeletrônico	-0,96 (pH 5,8) e -1,00 (pH 7,7)

Fonte: Chemicalize, 2018.

Devido à grande utilização, a GEN tem sido determinada em diferentes matrizes e em concentrações da ordem de ng L<sup>-1</sup> a µg L<sup>-1</sup> (GRENNI et al., 2018; VYMAZAL et al., 2017) - Tabela 8.



**Tabela 8** - Concentrações médias de GEN encontradas em diferentes matrizes aquosas.

Concentração (ng L <sup>-1</sup> )	Ambiente	Referência
400	Esgoto Bruto/Brasil	STUMPF et al., 1999
48	Água superficial/EUA	KOLPIN et al., 2002
700	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI et al., 2003
710	Efluente de ETE/Grécia	ANDREOZZI et al., 2003
2140	Efluente de ETE/Itália	ANDREOZZI et al., 2003
710	Esgoto Bruto/Suécia	BENDZ et al., 2005
71	Efluente de ETE/Canadá	GAGNÉ et al., 2006
<1-5100	Efluente/Espanha	RADJENOVIC et al., 2009
0-135,2	Água de Rio/EUA	PAL et al., 2010
2-29	Água de Rio/EUA	PAL et al., 2010
1,8-9,1	Efluente de ETE/Ásia	PAL et al., 2010
845	Água de Rio/Ásia	PAL et al., 2010
3621	Efluente de ETE/Espanha	ROSAL et al., 2010
333	Água de rio/Espanha	VALCARCEL et al., 2011
6800	Efluente/Espanha	BUENO et al., 2012
11	Efluente/Irlanda	CAHILL et al., 2012
59	Água Residuária/Canadá	DANESHVAR et al., 2012
210	Água de rio/Espanha	GRACIA-LOR et al., 2012
1017-1033	Lagos/EUA	LI et al., 2013
65	Água de rio/Itália	PATROLECO et al., 2013
242	Efluente de ETE/Itália	PATROLECO et al., 2013
420	Água residuária/EUA	KOSTICH et al., 2014
0,7-38,5	Efluente/Portugal	PEREIRA et al., 2015
2,3-57,4	Água de superfície/China	YANG et al., 2017
8-9730	Efluente de ETE/Espanha	AFONSO-OLIVARES,2017
119	Água de superfície/Ilhinois/EUA	DODGEN et al., 2017

**Fonte:** Paniagua, 2018.

Molinari e colaboradores (2008) estudaram a degradação de uma mistura de genfibrozila (10 mg L<sup>-1</sup>) e tamoxifeno (8 mg L<sup>-1</sup>) em água desionizada utilizando 1000 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, obtendo-se 99% de eficiência de degradação nos primeiros 20 min de reação e uma mineralização de 90% para ambos os fármacos, em pH 9,2, após 120 min de irradiação.

Shu e colaboradores (2013) avaliaram a degradação de uma mistura de naproxeno, carbamazepina, diclofenaco, genfibrozila, ibuprofeno, cafeína, mecoprop pelo processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C em água destilada. Em pH 7,0 a uma concentração entre 25 a 50 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, houve 90% de eficiência de degradação dos fármacos a uma concentração inicial que variou de 10 a 40 mg L<sup>-1</sup>.

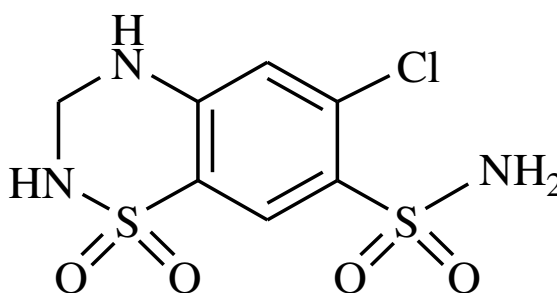
Álvarez-Corena e colaboradores (2016) estudaram a degradação de cinco contaminantes em água desionizada, entre os quais a genfibrozila, a uma concentração inicial de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  pelo processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ . Em pH 5,0 a uma concentração de  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ , ocorreu a degradação de 95% de GEN após 5 min de reação.

Murgolo e colaboradores (2017) avaliaram a degradação de uma mistura de cinco fármacos em água desionizada, incluindo o GEN, partindo-se de uma concentração inicial de 200 a  $400 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  pelo processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ . A utilização de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  proporcionou uma eficiência de degradação de 90%.

### 2.7.2 Hidroclorotiazida

A hidroclorotiazida – HCTZ é um diurético da classe das benzotiazidas (Figura 6), sintetizada na década de 1950 (MAHAJAN; THAKERA; MOHANRAJ, 2012; SILVA; LOURENCAO; FATIBELLO-FILHO, 2015). Constitui-se em um pó cristalino branco, inodoro, muito pouco solúvel em água, apresentando ponto de fusão entre 266 a  $270 \text{ } ^\circ\text{C}$  (ALGHAMDI, 2014).

**Figura 6** - Fórmula estrutural do HCTZ



Fonte: Real et al., 2010.

A HCTZ é utilizada em casos de insuficiência cardíaca leve, edema resistente grave e na prevenção de cálculos renais (MAHAJAN; THAKERA; MOHANRAJ, 2012; REAL et al., 2010), bem como no tratamento de edema sintomático, insuficiência cardíaca congestiva, diabetes insípido e diferentes formas de disfunção hepática e renal, como acidose renal tubular, prevenção de pedras nos rins, dentre outros (DE OLIVEIRA; YOSHIDA; DA SILVA, 2014).

Este medicamento atua na inibição da capacidade dos rins de reter água, porém é um diurético poupador de cálcio, ajudando na eliminação do excesso de água (ALGHAMDI, 2014). Através dessa inibição, há uma redução do volume de água no sangue, diminuindo o fluxo do mesmo para o coração. Isso favorece a diminuição da pressão sanguínea, e por outros mecanismos, acredita-se na diminuição da resistência periférica vascular do coração (ALGHAMDI, 2014).

Na Tabela 9, são apresentadas algumas propriedades físico-químicas do fármaco hidroclorotiazida.

**Tabela 9** - propriedades físicos-químicas da HCTZ

Propriedade	Valor
Nome IUPAC	6-cloro-3,4-dihidro-7-sulfonamida-2H-1,2,4-benzotiazina-1,1-dióxido
Nomes tradicionais	Hidroclorotiazida
Fórmula Molecular	$C_7H_8ClN_3O_4S_2$
Composição química	C (28,24%), H (2,71%), Cl (11,91%), N (14,11%), O (21,49%), S (21,54%)
Massa molar ( $g\ mol^{-1}$ )	297,73
Massa exata (Da)	296,9644758
n.º CAS	58-93-5, 125727-50-6 e 8049-49-8
pKa	5,8
Solubilidade ( $mg\ mL^{-1}$ )	4,80 (pH 5,8 e 6,0) e 5,00 (pH 7,7)
Polarizabilidade (A3)	25,35
Refratividade molar ( $cm^3\ mol^{-1}$ )	63,11
Ponto isoeletrônico	-0,0 (pH 5,8) e -0,04 (pH 7,7)

**Fonte:** Chemicalize, 2018.

Devido ao grande uso, a HCTZ tem sido detectada em diferentes matrizes aquosas e locais em concentrações da ordem de  $ng\ L^{-1}$  a  $\mu g\ L^{-1}$ , conforme Tabela 10.

**Tabela 10** - Concentrações médias de HCTZ encontradas em diferentes matrizes aquosas.

Concentração média (ng L <sup>-1</sup> )	Ambiente	Referência
598	Água de rio/Itália	CASTIGLIONI et al., 2005
1370-1530	Efluente/Alemanha	SCHRODER et al., 2010
8732	Efluente de ETE/Espanha	BUENO et al., 2012
6805	Água de rio/Espanha	BUENO et al., 2012
12	Efluente de ETE/Irlanda	CAHILL et al., 2012
130	Efluente de ETE/EUA	YU et al, 2012
1300	Efluente/Itália	PATROLECO et al., 2013
38	Efluente de ETE/Malásia	AL-QAIM et al, 2014
46	Efluente de Hospital/Malásia	AL-QAIM et al, 2014
82	Afluente de Hospital/Malásia	AL-QAIM et al, 2014
111	Efluente/Malásia	AL-QAIM et al., 2014

**Fonte:** Paniagua, 2018.

Sousa e colaboradores (2012) estudaram a degradação de uma mistura constituída por vinte e dois fármacos em efluente de água residuária por fotocatalise heterogênea utilizando 200 mg L<sup>-1</sup> do fotocatalisador em radiação solar. Para a HCTZ (3,0 µg L<sup>-1</sup>), houve a completa degradação e 42 % de mineralização em pH 7,0 (natural da matriz).

Martinez e colaboradores (2013) avaliaram a degradação de uma mistura constituída por seis fármacos, entre eles a HCTZ, a uma concentração inicial de 10 mg L<sup>-1</sup> em água desionizada, pelo processo TiO<sub>2</sub>/UV-A. Alcançou-se uma eficiência de 90% de degradação dos fármacos e uma mineralização de 46% após 100 min de reação em pH 7,0.

Rodrigues-Silva e colaboradores (2013) estudaram a degradação de uma mistura constituída de quatro fármacos, entre eles a HCTZ, pela integração dos processos de ozonólise e fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> sob radiação solar. Houve a completa remoção dos fármacos e 60% de mineralização em 30 min de reação para uma concentração de O<sub>3</sub> de 10 mg L<sup>-1</sup>.

Márquez e colaboradores (2014) avaliaram a degradação de quatro fármacos, entre eles a HCTZ, pela integração dos processos de ozonólise e fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> sob radiação solar em água desionizada a partir de uma solução estoque de 10 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram que foram necessários 20 mg de O<sub>3</sub> e 250 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, resultando em 99% de degradação e 70% de mineralização da amostra após 2 h de reação.

Gimeno e colaboradores (2016) estudaram a remoção de uma mistura de nove fármacos (200 µg L<sup>-1</sup>), entre eles a HCTZ, em efluente de ETE com uma concentração de 1000 a 2000 mg L<sup>-1</sup> de matéria orgânica utilizando o processo de fotocatalise com radiação

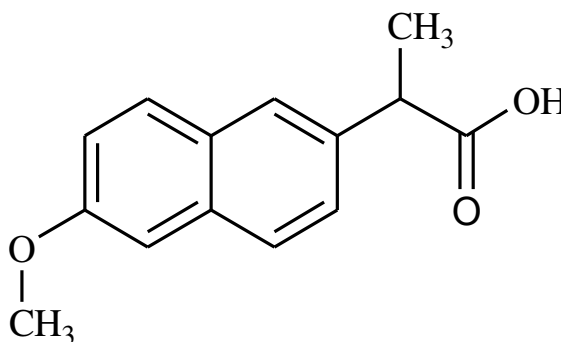
solar. Os resultados obtidos demonstraram uma remoção 60, 80, 86, 96, 86 e 100% após 5 h de reação utilizando os processos  $\text{TiO}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_3$ ,  $\text{Fe(III)}/\text{O}_2$  e  $\text{Fe(III)}/\text{O}_3$ , respectivamente.

Paiva e colaboradores (2018) estudaram a degradação simultânea de NAP, HCTZ e GEN em água desionizada utilizando o processo foto-Fenton com o complexo ferrioxalato,  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de íon  $\text{Fe}^{2+}$  e  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O resultados obtidos demonstraram uma degradação total para NAP ( $3,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ), HCTZ ( $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e GEN ( $2,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ) após 30 min de irradiação.

### 2.7.3 Naproxeno

O naproxeno – NAP (Figura 7 ) é classificado como um anti-inflamatório não-esteroíde pertencente à classe do ácido propiônico (DULOVA; KATELL; TRAPIDO, 2017; JALLOULI et al., 2016), constituindo-se em um sólido cristalino, branco, inodoro e pouco solúvel em água. Sua massa molar é de  $230 \text{ g mol}^{-1}$  e seu ponto de fusão é próximo do intervalo de  $152\text{-}154 \text{ }^\circ\text{C}$  (ARANY et al., 2013; KAUR; UMAR; KANSAL, 2016).

**Figura 7** - Fórmula estrutural do NAP



**Fonte:** Paiva et al., 2018.

O NAP atua na inibição da síntese das prostaglandinas pelas enzimas ciclo-oxigenase que são responsáveis pela sinalização de infecção entre as células do tecido humano (DULOVA; KATELL; TRAPIDO, 2017; KANAKARAJU et al., 2016), possuindo ainda propriedade anti-inflamatória, ação analgésica e antitérmica. Sendo amplamente utilizado como anti-inflamatório no tratamento de bursite, tendinite, gota, cólicas menstruais, artrites, artralguas, mialgias e contusões, e, como analgésico em dores pós-operatória, pós-parto e ortopédica (LUO et al., 2018; WOJCIESZYNSKA et al., 2014).

O NAP é metabolizado no fígado e eliminado por via renal (BAJ-ROSSI et al., 2014). Na Tabela 11, são apresentadas algumas propriedades físico-químicas do fármaco naproxeno.

**Tabela 11** - propriedades físico-químicas do NAP

Propriedade	Valor
Nome IUPAC	ácido (+)-( <i>S</i> )-2-(6-metoxi-naftalen-2-il) propanóico
Nomes tradicionais	naproxeno
Fórmula Molecular	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
Composição química	C (73,03%), H (6,13%) e O (20,84%)
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	230,263
Massa exata (Da)	230,094294311
n.º CAS	N/A
pKa	4,2
Solubilidade (mg mL <sup>-1</sup> )	3,43 (pH 5,8) e 230,26 (pH 7,7)
Polarizabilidade (A3)	26,39
Refratividade molar (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	64,85
Ponto isoeletrônico	-0,98 (pH 5,8) e -1,00 (pH 7,7)

**Fonte:** Chemicalize, 2018.

Em função de seu amplo consumo mundial, o NAP, apresenta grande interesse dos pesquisadores por suas propriedades físico-químicas e toxicológicas (DURÁN-ALVAREZ et al., 2015; LUO et al., 2018).

Trabalhos de monitoramento mostram que o NAP tem sido detectado em diferentes matrizes aquosas e locais em concentrações da ordem de ng L<sup>-1</sup> a µg L<sup>-1</sup> (ASADI et al., 2015; NADAIS et al., 2018), conforme Tabela 12.

**Tabela 12** - Concentrações médias de NAP encontradas em diferentes matrizes aquosas.

Concentração (ng L <sup>-1</sup> )	Ambiente	Referência
70	Água superficial/Alemanha	TERNES, 1998
70	Água superficial/Alemanha	TERNES, 1998
600	Esgoto Bruto/Brasil	STUMPF et al., 1999
50	Água de rio/Brasil	STUMPF et al., 1999
1100	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI et al., 2003
2000	Efluente de ETE/Itália	ANDREOZZI et al., 2003
37-39	Água de rio/EUA	BOYD et al., 2003
250	Efluente de ETE/Suécia	BENDZ et al., 2005
3700	Esgoto Bruto/Suécia	BENDZ et al., 2005
4900	Esgoto bruto/Finlândia	LINDQVIST et al., 2005
5468	Água residuária/Espanha	CONDKLE et al., 2008
130-670	Efluente/Espanha	RADJENOVIC et al., 2009
5468	Água residuária/Espanha	SANTOS et al., 2009
290	ETE/Suécia	ZORITA et al., 2009
500	ETE/Grécia	KOSMA et al., 2010
31 - 7960	Efluente/Portugal	SANTOS et al., 2010
1368-1533	Efluente de ETE/Alemanha	SCHRODER et al., 2010
111	ETE/Coréia	BEHERA et al., 2011
4200-7200	Água residuária/Espanha	JELIC et al., 2011
250	ETE/Coréia	SIM et al., 2011
1299	Água de rio/Espanha	VALCÁRCEL et al., 2011
0,5	Água potável/França	VULLIET et al., 2011
250	Água superficial/Portugal	GONZALEZ – REY, 2012
278	Rio/Espanha	CAHILL et al., 2012
130	ETE/Espanha	GRACIA-LOR et al., 2012
180	ETE/Itália	VERLICCHI et al., 2012
28	Efluente/Irlanda	YU; WU, 2012
330	Água superficial/Chile	ASCAR et al., 2013
10418	Água Residuária/Louisiana/EUA	LIU et al., 2013
26,7	ETE/Países da Europa	LOOS et al., 2013
1650	Efluente/India	SINGH et al., 2014
7189	Efluente/Espanha	CARMONA et al., 2014
430	Efluente hospitalar/Iran	ESLAMI et al., 2015
1424	Rio/República Tcheca	MARSIK et al., 2017

Fonte: Paniagua, 2018.

Sousa e colaboradores (2012) estudaram a degradação de uma mistura constituída por vinte e dois fármacos, entre eles o NAP, em água desionizada utilizando o processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ , ocorrendo a completa degradação de dezenove fármacos avaliados, dentre eles, o NAP e uma mineralização de 42% em pH 7,0.

Jácome-Acatitla e colaboradores (2014) avaliaram a degradação de uma mistura de dois fármacos em água destilada, usando o processo de fotocatalise com Al-Mg calcinado pelo método de co-precipitação. Para o NAP, obteve-se 80% de degradação após 5 h de reação, partindo-se de uma concentração inicial de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  do fármaco, utilizando-se 100 mg do catalisador.

Kanakaraju e colaboradores (2015) investigaram a degradação de NAP por meio da fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  em diferentes matrizes aquosas a uma concentração inicial de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo obtido a total degradação do composto-alvo após 9 min de irradiação em água desionizada. Na presença de ânions cloreto ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), a degradação atingiu 96% de eficiência enquanto que na presença simultânea dos ânions cloreto e fosfato ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), a eficiência atingida foi de 83% para o mesmo intervalo de tempo.

Jallouli e colaboradores (2016) estudaram a degradação de NAP ( $1,91 \text{ mmol L}^{-1}$ ), em água desionizada, empregando a fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  sob radiação UV e solar, obtendo 83 e 95% de eficiência, respectivamente, em pH 6,5 e após 180 min de irradiação.

Dulova e colaboradores (2017) avaliaram a degradação de NAP pelo processo foto-Fenton, em água desionizada, obtendo-se 99% de degradação após 45 min de reação, partindo-se de uma solução de NAP a  $75 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  em pH 3,0.

Nadais e colaboradores (2018) avaliaram a degradação de quatro anti-inflamatórios, entre eles o NAP, pelo processo de bio-eletron-fenton em água desionizada, obtendo-se 81% de degradação após 5 h de reação, partindo-se de uma concentração de  $40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  em pH 2,0 e uma concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Pelo levantamento da literatura, observa-se que a maioria dos trabalhos apresentados: (i) utilizaram água destilada ou desionizada como matriz durante a aplicação de diferentes POAs; (ii) a concentração dos fármacos HCTZ, NAP e GEN estão na ordem de  $\text{mg L}^{-1}$ , bem acima do que de fato é determinado em matrizes reais conforme apresentado nas Tabelas 8, 10 e 12; (iii) não foi encontrado registros de trabalhos que utilizasse o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  bem como avaliasse a influência da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  e (iv) nenhum estudo foi encontrado comparando-se a eficiência de degradação que avaliem a mistura destes três fármacos em matrizes reais.



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

- Avaliar e comparar a degradação simultânea dos fármacos HCTZ, NAP e GEN pelos processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  e  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  em água desionizada, água de rio e efluente de estação de tratamento de esgoto.

#### 3.2 Específicos

- Avaliar os diferentes parâmetros operacionais (tipo de radiação, pH, concentração de  $\text{TiO}_2$ , concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tempo de irradiação e influência de ânions), determinando as melhores condições experimentais durante a aplicação dos processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  e  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  para a degradação simultânea de HCTZ, GEN e NAP em diferentes matrizes aquosas;
- Avaliar a influência da composição das diferentes matrizes na degradação dos compostos-alvos estudados pelos diferentes processos;
- Avaliar a evolução da toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* antes e durante aplicação de cada POA sob melhores condições experimentais.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes

- Acetato de sódio – ( $\text{H}_3\text{CCOONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (ISO FAR) – 99,7% (m/m) – preparo da solução 0,1% (m/v);
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Synth) para preparo de solução estoque 1/17 ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ );
- Ácido clorídrico (HCl) (Panreac) - preparo de solução estoque 0,1 mol L<sup>-1</sup>;
- Bactéria *V. fischeri* liofilizada BIOLUX® Lyo-5;
- Biftalato de potássio -  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$  (Synth) - preparo de solução padrão 1000,00 mg L<sup>-1</sup> para determinação de carbono total (CT);
- Carbonato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (vetec) e bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) (Synth) - preparo de soluções padrão 1000,00 mg L<sup>-1</sup> para a determinação de carbono inorgânico (CI);
- Cloreto de sódio – NaCl- 99% (m/m) (Isofar);
- Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) P25 (Degussa/Evonick);
- Genfibrozila (Sigma –Aldrich) - 99,8% (m/m);
- Hidroclorotiazida (Sigma-Aldrich) - 99,8% (m/m);
- Hidróxido de sódio (NaOH) (Synth) – preparo de solução estoque 3,0 mol L<sup>-1</sup>;
- Membrana lisa de nylon de 0,45 µm de diâmetro para filtração (Unifil);
- Metanol grau HPLC-UV (Sigma-Aldrich) - 99,9% (v/v);
- Metavanadato de amônio -  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Vetec) - 0,06 mol L<sup>-1</sup> em 0,36 mol L<sup>-1</sup> de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- Naproxeno de sódio (Sigma-Aldrich) - 99,8% (m/m);
- Oxalato de potássio monohidratado - ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). $\text{H}_2\text{O}$  (Synth)
- Oxalato de titânio (Sigma-Aldrich) –  $\geq 90\%$  (m/m). Preparo de uma solução estoque de 50,0 g L<sup>-1</sup>;
- Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) – 30 % (v/v) (Vetec);
- Sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) (Synth) – preparo de solução estoque 2,0 mol L<sup>-1</sup>;
- Tampão de reativação.

## 4.2 Equipamentos

- Agitador magnético 752A (FISATOM);
- Analisador de carbono TOC-VCPH/CPN equipado com injetor automático ASI-V (SHIMADZU);
- Balança analítica AUY 220 (SHIMADZU):  $\pm 0,0001$  g;
- Bomba de vácuo (PRISMATEC);
- Cromatógrafo líquido (SHIMADZU, LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF) e detector UV-Vis arranjo de 512 diodos (SPD-M20A);
- Espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU);
- Incubadora EasyCool H32;
- Luminômetro BioFix® Lumi-10;
- pHmetro (BEL ENGINEERING);
- Purificador de Água Mili-Q Plus – Destilador de água (Quimis);
- Radiômetro PMA2100 equipado com um detector de radiação UVA (320-400 nm);
- Sistema EasyTox ET-400, utilizado para as análises de ecotoxicidade aguda utilizando a bactéria *V. fischeri*.

## 4.3 Água superficial – rio

As amostras de água superficial foram coletadas no início do processo de tratamento na Estação de Tratamento de Água – ETA - localizada no bairro Bom Jardim na cidade de Uberlândia-MG, a qual é abastecida pelo Rio Uberabinha, antes da adição de qualquer insumo químico. Coletou-se 70 L de amostra de água superficial, no meses de abril de 2017 e fevereiro de 2018. Posteriormente foram levadas para o laboratório e acondicionadas, sob refrigeração a 4 °C, por um período de no máximo 2 meses em galões de vidro âmbar de 4 L. Os parâmetros físico-químicos-biológicos referente à caracterização da água superficial, foram fornecidos pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto – DMAE de Uberlândia (Tabela 13).

**Tabela 13** - Parâmetros físico-químicos e biológicos referente à água superficial.

<b>Parâmetro</b>	<b>Abril/2017</b>	<b>Fevereiro/2018</b>	<b>Portaria 518 do CONAMA/2004 alterado pela Resolução 357/2005</b>
DBO (mg L <sup>-1</sup> )	3,70	< 2,0	5,0
Óleos e graxas (mg L <sup>-1</sup> )	<10,0	<10,0	ausente
Oxigênio dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )	8,10	6,30	≥ 5,0
pH	5,8*	5,9*	-
Sólidos totais dissolvidos (mg L <sup>-1</sup> )	140,0	160,0	500
Turbidez (NTU)	5,8	1,26	100
Coliformes totais	5890	5800	1000
Cloreto total (mg L <sup>-1</sup> )	1,40	1,45	250
Ferro dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )	0,5	0,22	0,3
Fluoreto total (mg L <sup>-1</sup> )	<0,05	<0,05	1,4
Fósforo total (mg L <sup>-1</sup> )	<0,05	<0,05	0,025
Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )	0,9	0,25	10
Nitrito (mg L <sup>-1</sup> )	<0,03	<0,03	1,0
Nitrogênio amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	<0,2	<0,2	0,5
Sulfato total (mg L <sup>-1</sup> )	0,8	0,8	250
Sulfeto de hidrogênio (mg L <sup>-1</sup> )	<0,002	<0,002	0,002
Cor verdadeira (UC)	3,0	3,0	75
Clorofila a (µg L <sup>-1</sup> )	2,7	1,0	< 30

**Fonte:** Bioética Ambiental, 2018.

\* Determinado em laboratório do IQUFU

Podem ser observados que os parâmetros físico-químicos e biológicos obtidos para a amostra de água superficial em abril de 2017 e em fevereiro de 2018 (Tabela 13), estão bastante próximos e dentro dos padrões estabelecidos pela Portaria 518 do CONAMA de 2004.

#### 4.4. Efluente de ETE

As amostras de efluente foram coletadas nas Estação de Tratamento de Esgoto – ETE - Uberabinha e Aclimação, localizadas nos bairros Industrial e Aclimação, respectivamente, na cidade de Uberlândia-MG, após as etapas de: (i) gradeamento e peneiração; (ii) desaneração; (iii) tratamento biológico e (iv) químico (coagulação-floculação-flotação). Coletou-se 70 L de amostra de efluente, nos meses de setembro (ETE Uberabinha) e dezembro de 2017 (ETE Aclimação). Posteriormente foram levadas para o laboratório e acondicionadas sob refrigeração a 4 °C por um período de 2 meses, em galões de vidro âmbar de 4 L. Os parâmetros físico-químicos -biológicos referente à caracterização do efluente de ETE, foram fornecidos pelo DMAE de Uberlândia-MG (Tabela 14).

**Tabela 14** - Parâmetros físico-químicos e biológicos referentes ao efluente de ETE.

Parâmetro	ETE	ETE	Resolução 357/2005 alterado 430/2011
	Uberabinha (Set/2017)	Aclimação (Dez/2017)	
Ácidos Voltáteis (mg L <sup>-1</sup> )	33	-	-
Alcalinidade de bicarbonato	192	-	-
Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )	174	89	-
Condutividade (µS/cm)	846	563	-
D.B.O. (mg L <sup>-1</sup> )	95	49	120
D.Q.O. colorimétrico (mg L <sup>-1</sup> )	202	147	-
Fósforo Total (mg L <sup>-1</sup> )	0,9	1,4	-
Nitrogênio Amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	32	41	20,0
pH	7,7	7,4	5,0-9,0
Sólidos suspensos fixos (mg L <sup>-1</sup> )	7,0	54	-
Sólidos totais (mg L <sup>-1</sup> )	27	36	-
Sólidos suspensos voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	20	-	-
Sólidos sedimentáveis (mL/Lh)	0,1	0,2	1,0
Sulfato total (mg L <sup>-1</sup> )	36,0	47,0	-
Turbidez (NTU)	55	4,3	-
Ferro total dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )*	0,5	0,2	15

**Fonte:** Bioética Ambiental, 2017. \*Determinado em laboratório do IQUFU

**NTU:** Unidade Nefelométrica de Turbidez.

A coleta de amostras em ETEs diferentes ocorreu em função da primeira (ETE/Uberabinha) ter apresentado problemas e conseqüentemente ter sido paralisada para manutenção no dia da coleta, sendo transferido para a ETE/Aclimação localizada no bairro Aclimação, sendo responsável por tratar aproximadamente 5% do esgoto da cidade, constituindo-se majoritariamente em efluente de origem residencial. Já a ETE/Uberabinha é responsável por tratar 95% de todo o efluente da cidade de Uberlândia, não sendo constituído somente de origem residencial. Estas diferenças podem ser observadas pelos parâmetros físico-químicos e biológicos (Tabela 14), obtidos para as amostras coletadas em setembro e dezembro de 2017, sendo que muitos parâmetros estão bem próximos e outros bem diferentes.

#### **4.5 Preparo de soluções**

##### ***4.5.1 - Preparo das soluções para as curvas de calibração dos fármacos***

Para a construção das curvas de calibração para as diferentes matrizes avaliadas, foi preparada uma solução estoque contendo a mistura dos fármacos em metanol grau HPLC a uma concentração de  $200,00 \mu\text{mol L}^{-1}$  de cada composto. A partir desta solução estoque foram preparadas, por diluição, outras seis soluções de trabalho nas concentrações de: 1,25; 2,50; 5,00; 10,00; 50,00 e  $100,00 \mu\text{mol L}^{-1}$  em balões volumétricos de 10,0 mL em metanol grau HPLC.

A seguir, foram preparadas as soluções na matriz de água de rio, por diluição das soluções estoque preparadas previamente. Vale ressaltar que previamente, uma alíquota de 400 mL da matriz de água de rio foi distribuída em tubos falcom de 50 mL e colocadas em uma centrífuga por 30 min a uma rotação de 350 RPM. O sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana de nylon de  $0,45 \mu\text{m}$  de tamanho de poro, preparando-se soluções nas seguintes concentrações: 0,0062; 0,012; 0,025; 0,050; 0,10; 0,30; 0,60; 0,90; 1,10; 1,40; 1,70 e  $2,00 \mu\text{mol L}^{-1}$  em balões volumétricos de 10,0 mL.

Para a amostra de efluente proveniente da ETE, deixou-se decantar uma alíquota de 600 mL pelo período de 12 h. Posteriormente separou-se o sobrenadante, retirou-se uma alíquota de 400 mL e transferiu-as para tubos falcom de 50 mL, sendo centrifugadas por 30 min a uma rotação de 350 RPM. O sobrenadante foi retirado e filtrado em um sistema de filtração a vácuo com filtro milipore de  $0,45 \mu\text{m}$  de dimensão, tal solução foi denominada de efluente filtrado. A partir desta solução, foram preparadas soluções nas mesmas concentrações da água de rio.

Para a amostra de água desionizada, foram preparadas seis soluções de trabalho nas concentrações de 1,25; 2,50; 5,00; 10,0; 50,0 e 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em balões volumétricos de 10,0 mL em água desionizada. A partir destas soluções, foram preparadas as mesmas concentrações para as matrizes mencionadas anteriormente.

Para a injeção no HPLC-DAD, todas as matrizes foram filtradas, previamente, em filtros com poros de tamanho 0,45  $\mu\text{m}$ .

#### ***4.5.2 Preparo das soluções para as curvas de calibração de $\text{H}_2\text{O}_2$***

Para a construção das curvas de calibração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram utilizados dois métodos em função da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a ser utilizada nos experimentos de fotodegradação.

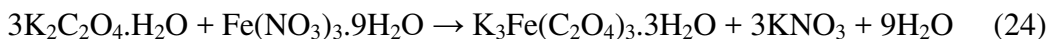
O primeiro é o método do oxalato de titânio, onde preparou-se uma solução estoque de 100,0  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em balões de 10,0 mL, adicionou-se 1,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  (1:17 v/v) e 0,8 mL de oxalato de titânio com o volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  apropriado para obter as concentrações de 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,0; 5,0; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45 e 50  $\text{mg L}^{-1}$ , preenchendo com água até o menisco e homogeneizando a solução. Tal procedimento foi feito em triplicata, obtendo-se a curva de calibração conforme a Figura 20 do item 5.3, da página 78.

Pelo método empregando o metavanadato de amônio, foi preparada uma solução estoque de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em balões de 10,0 mL, foi adicionado 1,0 mL da solução de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (62  $\text{mmol L}^{-1}$  em 0,58  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) com a adição do volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  apropriado para obter as concentrações de 5,0; 10; 20; 40; 60; 80; 100; 120; 140; 160; 180; 200; 220; 240 e 260  $\text{mg L}^{-1}$ , preenchendo com água até o menisco e homogeneizando a solução, tal procedimento foi realizado em triplicatas, obtendo-se a curva de calibração conforme a Figura 21 do item 5.3 da página 79.

#### ***4.5.3 - Preparo da solução actinométrica para determinação do fluxo fotônico em lâmpada UV-C (germicida) e UV-A (luz negra)***

Para o teste actinométrico, o qual será explicado na página 92, foram preparadas soluções estoque de oxalato de potássio a 60  $\text{mmol L}^{-1}$  e nitrato férrico a 20  $\text{mmol L}^{-1}$ . Tal preparo consistiu em dissolver 1,1050 g de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  em água em um balão de 100,0 mL e 0,8080 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  com 5,50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96% (v/v) em água em outro balão de 100,00 mL, ambas completadas até o menisco. Tais soluções foram transferidas para um

mesmo balão de 2,00 L a fim de se obter uma concentração de 3,0 e 1,0 mmol L<sup>-1</sup> respectivamente, constituindo-se na solução actinométrica gerada *in situ*, conforme a Equação 24.



Para o ensaio actinométrico, transferiu-se 500,0 mL da solução de trabalho para o reator tanque, mantendo-se em agitação a 350 RPM. Coletou-se uma alíquota de 1,00 mL no tempo de 0 min, posteriormente acionou-se a lâmpada germicida (UV-C) coletando-se alíquotas a cada 5 min até 60 min e posteriormente a cada 10 min até 120 min. As alíquotas foram transferidas para balões de 10,00 mL contendo 2,00 mL de 1,10-fenantrolina a 0,1% (m/v), 1,60 mL de acetato de sódio a 0,1% (m/v), completando-se com água. Após a homogeneização da solução, realizou-se a leitura no espectrofotômetro no comprimento de onda de 510 nm, obtendo-se o resultado apresentado na Figura 24 A no item 5.5 na página 81.

Para o ensaio com luz negra (UV-A), utilizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, aumentando-se porém o intervalo de tempo de coleta que passou a ser de 5 h em função da lâmpada UV-A ser menos energética do que a UV-C. Para tanto, foram coletadas amostras a cada 5 min nos primeiros 60 min de reação, e posteriormente, a cada 10 min até 5 h, obtendo-se o resultado apresentado na Figura 24B no item 5.5 na página 81.

#### **4.5.4 Preparo das soluções estoques para os experimentos de fotodegradação**

Para os experimentos de fotodegradação, foi preparada uma solução estoque dos fármacos em metanol grau HPLC a uma concentração de 18 mmol L<sup>-1</sup>. Esta solução foi conservada a 4 °C em geladeira durante aproximadamente 21 dias. A fim de se garantir que a concentração de ambos os fármacos se mantinha estável, após o período de conservação, foi feito o preparo de uma solução de concentração de 1,80 μmol L<sup>-1</sup> e injetada no HPLC-DAD para leitura em triplicatas.

#### **4.5.5 Preparo das soluções estoques para análise de carbono inorgânico (CI) e total (CT)**

Para determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), preparou-se uma solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> de biftalato de potássio, previamente seco em estufa a 60 °C pelo período de 2 h. Tal solução constituiu-se na solução padrão de CI. Já o padrão de CT foi



preparado mediante uma solução de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de bicarbonato e carbonato de sódio. A partir destes padrões preparou-se soluções de concentração iguais ou inferiores a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de cada padrão, para construir as curvas de calibração a serem utilizadas para determinação de COD nas diferentes matrizes.

#### 4.6 Experimentos de fotodegradação

Os experimentos de fotodegradação foram feitos em um reator tipo tanque, com capacidade para 500,00 mL, cujas dimensões são 4,3 cm de profundidade; 15,5 cm de diâmetro e uma área superficial de  $188,6 \text{ cm}^2$  (Figura 8). Todos os experimentos foram realizados sob agitação magnética a 250 RPM.

**Figura 8** - Reator fotoquímico tipo tanque utilizado nos experimentos de degradação.



**Fonte:** Marson, 2018.

Neste reator fotoquímico foram feitos os experimentos de degradação para os processos de fotólise UV-A, UV-C,  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ , com o intuito de se determinar as melhores condições experimentais para a degradação da mistura dos fármacos NAP, GEN e HCTZ.

Para os experimentos de fotólise UV-C e UV-A foram avaliados os pHs 4,0; 5,8 e 7,0 (água desionizada e água de rio) durante 30 e 120 min respectivamente, e nos pHs 4,0; 6,0 e 7,6 (efluente de estação de tratamento de esgoto) durante 240 min em irradiação UV-A e 30 min em UV-C para as respectivas matrizes.

Para os experimentos de  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ , foram avaliados os parâmetros: (i) influência do equilíbrio de adsorção-dessorção dos fármacos pelo fotocatalisador em água de rio (pH 5,8), a uma concentração de  $80 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  durante 120 min; (ii) concentração de  $\text{TiO}_2$  em 50,

100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup> para AD e AR em pH 5,8 durante 120 min e 150; 300; 450 e 600 mg L<sup>-1</sup> para ETE em pH 7,6 durante 240 min; (iii) concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,0; 3,0; 6,0 e 9,0 mg L<sup>-1</sup>) para AD e AR em 120 min e (50; 100; 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>) para ETE em 240 min de irradiação; (iv) influência dos íons inorgânicos no processo TiO<sub>2</sub>/UV-A (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; Cl<sup>-</sup>; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e mistura destes íons). Para os experimentos de fotoperoxidação foram avaliados: (i) concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 mg L<sup>-1</sup>) para AD e AR ambas em pH 5,8 e (8,0; 16; 32 e 64 mg L<sup>-1</sup>) para ETE em pH 7,7.

Os experimentos de fotocatalise heterogênea foram feitos utilizando duas lâmpadas de luz negra (UV-A) de 10 W (Figura 9) com uma emissão máxima no intervalo de 350-400 nm, posicionadas em paralelo (separadas por uma distância de 3,5 cm) e a 1 cm do topo do reator fotoquímico.

**Figura 9** - Sistema completo do reator fotoquímico utilizado para experimentos de fotocatalise com radiação artificial.



**Fonte:** Ricardo, 2017.

Com o intuito de realizar, posteriormente, degradações utilizando irradiação solar, a irradiância na região UV-A (320-400 nm) foi medida usando um radiômetro (PMA 2100 Solar Light Co.) com o sensor colocado no mesmo ângulo de incidência da radiação no reator e a 1 cm das lâmpadas. Foi obtida uma irradiância média de  $32,2 \pm 0,5 \text{ W m}^{-2}$  em 240 min (Tabela 15).

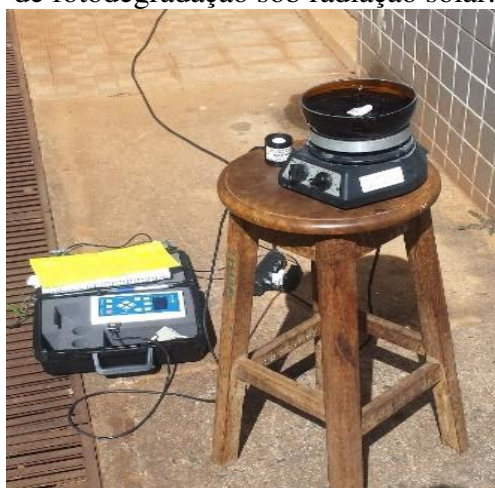
**Tabela 15** - Dose de energia acumulada em função do tempo.

Tempo de irradiação (min)	Dose de energia (kJm <sup>-2</sup> )	Irradiância (W m <sup>-2</sup> )
30	56,97	31,6
60	113,79	31,7
90	171,41	32,1
120	229,02	32,2
150	287,76	32,4
180	370,75	32,5
210	423,31	32,6
240	447,66	32,5
300	523,57	32,6
360	598,58	32,6

Fonte: Paniagua, 2018.

Os experimentos sob radiação solar foram realizados entre as 10:00 e 16:00 h, em um intervalo de temperatura variando entre 27 e 34 °C (experimentos para monitorar a degradação dos fármacos, a evolução da toxicidade para a bactéria *V. fischeri* e carbono orgânico dissolvido em todas as matrizes aquosas), durante o outono na cidade de Uberlândia, Brasil (18 ° 55'08 "S; 48 ° 16'37 "W), sob uma irradiância média no UVA de 32,3 W m<sup>-2</sup> no outono. A solução da mistura dos fármacos foi exposta ao sol sob agitação magnética, em condições de céu claro, até se atingir a mesma dose de energia acumulada, conforme a Tabela 15. O sistema utilizado, na radiação solar, constituiu-se em colocar o radiômetro ao lado do reator fotoquímico, conforme Figura 10.

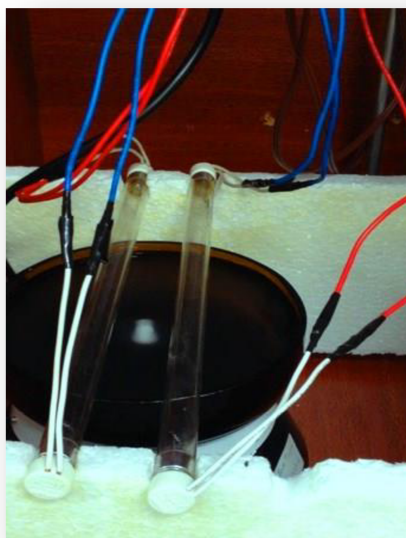
**Figura 10:** Foto do sistema de reator fotoquímico para experimentos de fotodegradação sob radiação solar.



Fonte: Ricardo, 2017.

Os experimentos de fotólise UV-C e peroxidação fotoassistida ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ) foram feitos em um reator fotoquímico idêntico ao utilizado para UV-A, porém utilizando um par de lâmpadas germicidas (UV-C) de 8 W (Figura 11).

**Figura 11** - Foto do reator fotoquímico com lâmpada UV-C utilizado nos experimentos de fotólise e peroxidação.



Fonte: Marson, 2018.

Após a amostragem (5,0 mL) e antes das análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), adicionou-se um volume calculado (40  $\mu\text{L}$ ) de uma solução em excesso de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (Vetec) de 2,0 mol  $\text{L}^{-1}$  a cada 5,0 mL da amostra para assegurar o consumo do  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual (VOGEL et al., 2000). O excesso de sulfito para cada amostra foi adicionado com base na concentração inicial do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, a quantidade de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  foi calculada de acordo com a estequiometria da reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e este sal (Equação 25), garantindo a confiabilidade da composição da amostra no momento da coleta até as análises serem realizadas no HPLC-DAD.



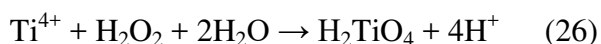
Para as amostras onde a toxicidade aguda para *V. fischeri* foi avaliada, ajustou-se inicialmente o pH entre 6 e 8, seguido da adição de 150  $\mu\text{L}$  de 2,0 g  $\text{L}^{-1}$  de solução de catalase bovina a cada 5,0 mL da amostra, sob agitação durante 30 segundos para garantir a remoção do  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual, sendo posteriormente filtradas em membranas de tamanho de poro de 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

## 4.7 Análises químicas e biológicas

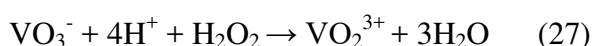
### 4.7.1 Determinação de peróxido de hidrogênio residual

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe, sendo superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Isso ocorre, uma vez que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser convertido em radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) com reatividade inferior apenas ao flúor (MATTOS et al., 2003; NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). O consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi determinado empregando duas metodologias diferentes de acordo com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a ser utilizada nos experimentos.

O primeiro consistiu-se na utilização do oxalato de titânio como reagente (USP Technologies 2015). Este método consiste na reação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado em solução ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ) para formar o complexo amarelo de ácido pertitânico, com absorção máxima em 400 nm, Equação 26.



O segundo método consistiu-se na reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido, levando a formação do cátion peróxivanádio (Equação 27), com máxima absorção em 450 nm (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005).



Ambos os métodos foram utilizados, em função da diferença de carga orgânica presente nas matrizes. Para tanto, o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água desionizada e de rio foi determinado utilizando oxalato de potássio e para o efluente de ETE empregou-se o metavanadato como reagente.

No caso das amostras contendo  $\text{TiO}_2$ , realizou-se previamente a filtração à vácuo em filtros de 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro, recolhendo-se 5,0 mL do filtrado em frascos contendo os reagentes para  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o método do oxalato (610  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a proporção de 1:17 de água e 490  $\mu\text{L}$  de oxalato de potássio 50  $\text{g L}^{-1}$ ) ou do metavanadato (500  $\mu\text{L}$  da solução de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ). Este procedimento foi feito para evitar a adsorção dos reagentes do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao  $\text{TiO}_2$ , e evitar interferências nas leituras espectrofotométricas. Em seguida, realizou-se a leitura da absorbância utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu,

modelo UV- 1800 (Figura 12).

**Figura 12** - Espectrofotômetro UV-Vis, utilizado para monitoramento do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Fonte:** Paniagua, 2018.

Além do monitoramento do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, realizou-se também os testes de actinometria para as lâmpadas UV-C e UV-A conforme será apresentado na Figura 24 A e B na página 81.

#### ***4.7.2 Determinação da concentração dos fármacos HCTZ, NAP e GEN***

A concentração da mistura de fármacos (GEN, HCTZ, NAP) foi determinada usando um cromatógrafo líquido Shimadzu – (LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF), utilizando uma coluna C-18 fase reversa - Phenomenex (5 µm, 250 x 4,60 mm), e detector UV-DAD, SPD-M20A – Shimadzu (Figura 13).

**Figura 13** - Cromatógrafo líquido (Shimadzu, LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF), coluna C-18 fase reversa - Phenomenex<sup>®</sup> (5 µm, 250 x 4,60 mm) e detector UV-Vis arranjo de 512 diodos (SPD-M20A).



Fonte: Paniagua, 2018.

Nas análises foram utilizados ácido fórmico a 0,1% (v/v) em água como fase móvel A e metanol como fase móvel B. Em cada ensaio, 20 µL da amostra foram eluídos usando um programa de eluição no modo gradiente com 25% de B (1 min), 25-70% de B (1-1,5 min), gradiente com 70% de B (1,5-10 min), 70-75% de B (10-10,5 min), gradiente com 75% de B (10,5-24 min), 75-25% B (24-25 min) e gradiente com 25% B (25-30 min), a uma taxa de fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. A detecção dos fármacos foi feita em 227, 271 e 231 nm para GEN, HCTZ e NAP, respectivamente. Nessas condições, o tempo de retenção para GEN, HCTZ e NAP foi respectivamente de 26,8; 5,7 e 13,3 min (PAIVA et al., 2018).

#### **4.7.3 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)**

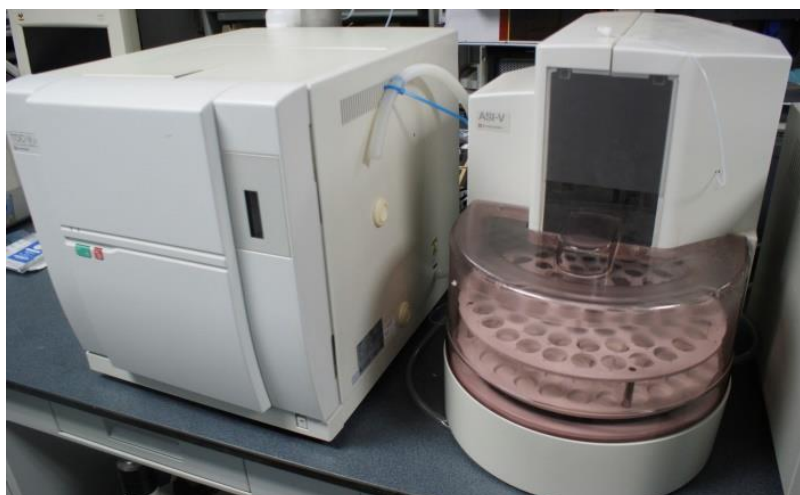
A determinação de COT permite conhecer todo o teor de matéria orgânica presente em uma amostra aquosa, uma vez que somente a oxidação dos compostos-alvos não garante a eliminação da sua toxicidade, podendo gerar compostos até mais tóxicos do que o original (RAYAROTH; ARAVIND; ARAVINDAKUMAR, 2018; SILVA et al., 2018).

A determinação de COT pode ser determinada por dois métodos: (i) método direto, sendo previamente carbono inorgânico (CI) removido por meio de uma etapa de acidificação; (ii) método indireto, o carbono total (CT) é medido através da oxidação de todo o carbono

presente, e o CI é medido na purga do gás do tratamento ácido ou por decomposição após a eliminação do CO<sub>2</sub>. Logo o COT é obtido pela subtração do CI do CT (VELO-GALA et al., 2017; VISCO; CAMPANELLA; NOBILI, 2005).

A determinação de COT foi realizada utilizando um analisador de carbono, da marca Shimadzu, modelo TOC-VCPH/CPN (Figura 14). Neste equipamento a determinação de COT é pelo método indireto. Em função das amostras terem sido previamente filtradas em membrana com tamanho de poro de 0,45 µm, a determinação é de carbono orgânico dissolvido – COD (CHEN et al., 2018).

**Figura 14** - Analisador de Carbono Orgânico Total



Fonte: Paniagua, 2018.

O cálculo das concentrações é realizado mediante curvas analíticas feitas por diluição de soluções estoques de CT (Biftalato de potássio) e CI (Bicarbonato e carbonato de sódio). Em cada determinação foram feitas duas injeções da amostra e uma terceira, no caso do coeficiente de variação ultrapassar 2% após as duas injeções.

#### ***4.7.4 Testes de toxicidade aguda com *V. fischeri****

O sistema EasyTox ET-400 (Figura 15), utilizado para determinação da toxicidade aguda, consistiu em um luminômetro (BioFix<sup>®</sup>Lumi-10) que permitiu medir a luminescência emitida pela bactéria na presença e na ausência da substância tóxica, uma incubadora EasyCool que permitiu a incubação de cubetas a temperatura controlada de 15 °C, um kit BIOLUX<sup>®</sup> Lyo-5 de culturas liofilizadas da fotobactéria, cubetas especiais para a leitura, e reagentes necessários (tampão de reativação, solução de diluição).



**Figura 15** - Sistema EasyTox ET-400 utilizado nos testes de ecotoxicidade.



**Fonte:** Marson, 2018.

Os frascos contendo a biomassa liofilizada foram armazenados sob congelamento a cerca de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo previamente ativada pelo tampão de reativação antes de sua utilização.

Para realização dos testes, inicialmente, o equipamento BioFix<sup>®</sup>Lumi-10 e a incubadora foram ligados, visando estabilizar a temperatura da incubadora em  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Em seguida, o ensaio foi realizado conforme as etapas descritas na dissertação de Marson (2018).

O ensaio é fundamentado na redução da luminescência emitida naturalmente pelas suspensões bacterianas antes e após o contato com a amostra, calculado pela diferença da leitura inicial (antes da adição da amostra) e leitura após a exposição da bactéria com a amostra em períodos de 15 e 30 min (leitura final). O resultado considera um fator de correção, que é a medida das alterações da luminescência do controle atóxico (solução salina) durante o mesmo período de exposição. O efeito inibitório de uma amostra pode ser determinado como fator de toxicidade ou como valores de  $\text{CE}_{20}$  e/ou  $\text{CE}_{50}$ .

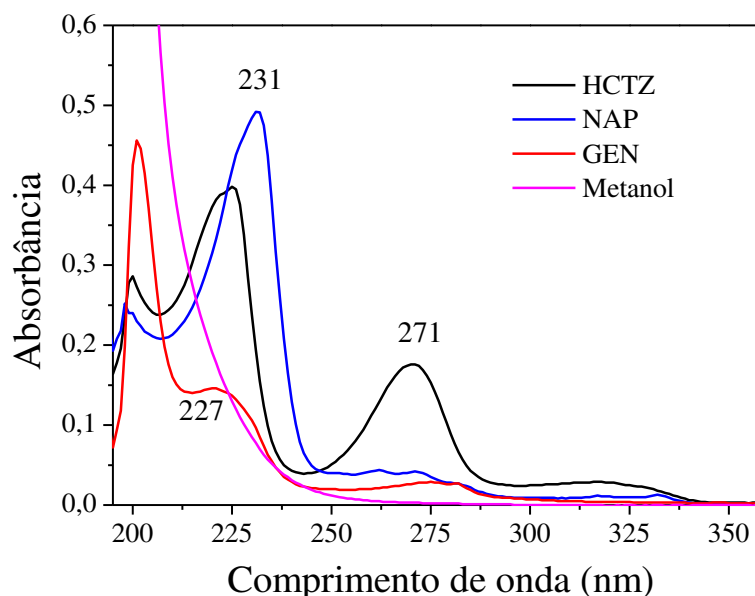
Antes da realização do teste, o pH das amostras foram ajustados entre 6,0 a 8,5 com solução de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH)  $1,0\text{ mol L}^{-1}$ , e, a salinidade foi corrigida com 2% de cloreto de sódio a fim de se obter um valor de  $20\text{ g L}^{-1}$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Espectros de absorção da mistura dos fármacos em solução metanólica

Com o intuito de se determinar a banda de máxima absorção a ser utilizada para detectar e quantificar os fármacos durante as análises cromatográficas, foram feitos espectros de absorção entre 190 e 800 nm, de alíquotas das soluções isoladas dos fármacos NAP, HCTZ e GEN a  $1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução metanólica (Figura 16).

**Figura 16** - Espectro de absorção dos fármacos (HCTZ, NAP e GEN) e metanol grau HPLC-UV.



Fonte: Paiva et al., 2018.

O NAP apresentou uma banda de absorção, com máxima absorbância em 231 nm, o qual foi utilizado durante sua determinação por HPLC. Para o GEN, foram observadas duas bandas de absorção, com máximas absorbâncias em 210 e 227 nm. O mesmo ocorreu para a HCTZ, sendo obtido absorbâncias máximas em 227 e 271 nm. Embora obteve-se uma maior intensidade da absorbância para GEN e HCTZ em menores comprimentos de onda, 210 e 227 nm, respectivamente, durante as análises em HPLC, o monitoramento para GEN e HCTZ foi realizado, respectivamente, em 227 e 271 nm devido ao metanol possuir absorção em comprimento de onda abaixo de 220 nm (Figura 16). Observa-se ainda a ocorrência de sobreposição das bandas de absorção de todos os fármacos em estudo, porém há de destacar

que cada fármaco será monitorado de forma isolada uma vez que a HPLC constituiu-se em uma técnica de separação.

## 5.2 Obtenção das curvas de calibração dos fármacos nas diferentes matrizes

O limite de detecção (LD) representa a mínima concentração do analito que pode ser detectada pelo equipamento, mas não necessariamente quantificada. O limite de quantificação (LQ) representa a mínima concentração do analito que pode ser quantificada pelo equipamento (INMETRO, 2016; RIBANI et al., 2004; SKOOG et al., 2006).

Para todas as curvas, com exceção a dos fármacos nas diferentes matrizes, o cálculo desses parâmetros (LD e LQ) foram feitos com base nos dados da curva analítica de calibração (INMETRO, 2016; RIBANI et al., 2004; SKOOG et al., 2006), utilizando as seguintes equações 28 e 29:

$$LD = 3,3 \times \frac{S}{S} \quad (28)$$

Sendo:

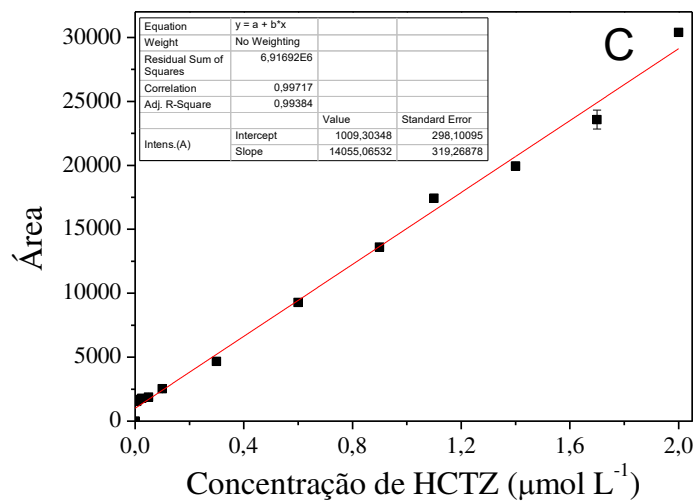
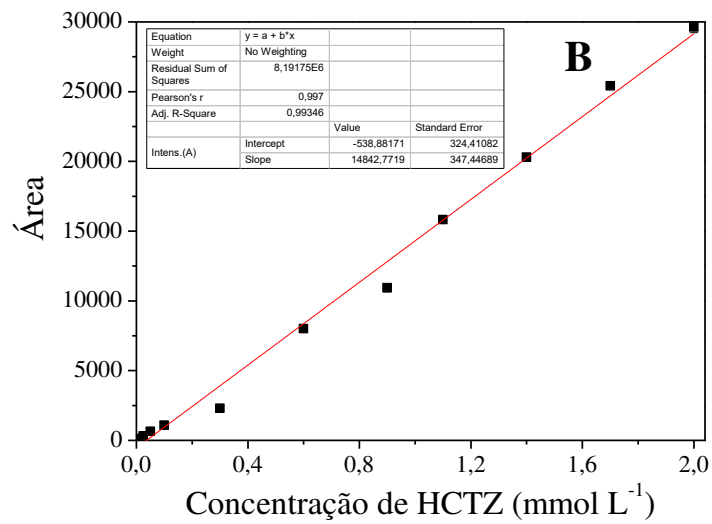
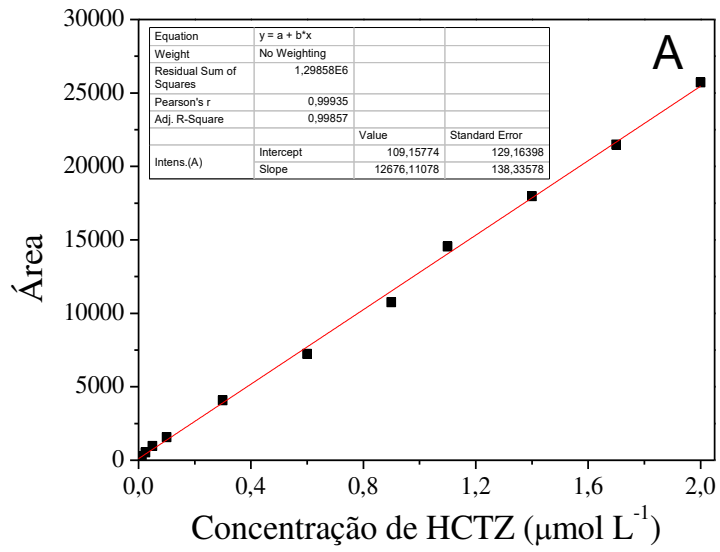
- s o desvio-padrão da resposta do branco ou o desvio-padrão do menor nível da curva analítica, quando o branco não apresentar sinal;
- S o coeficiente angular, ou seja, a inclinação, da curva analítica.

O LQ pode ser determinado de várias formas. Sendo que uma destas formas é obtido a partir do LD, de acordo com a Equação 29 (INMETRO, 2016; RIBANI et al., 2004; SKOOG et al., 2006).

$$LQ = 3,3 \times LD \quad (29)$$

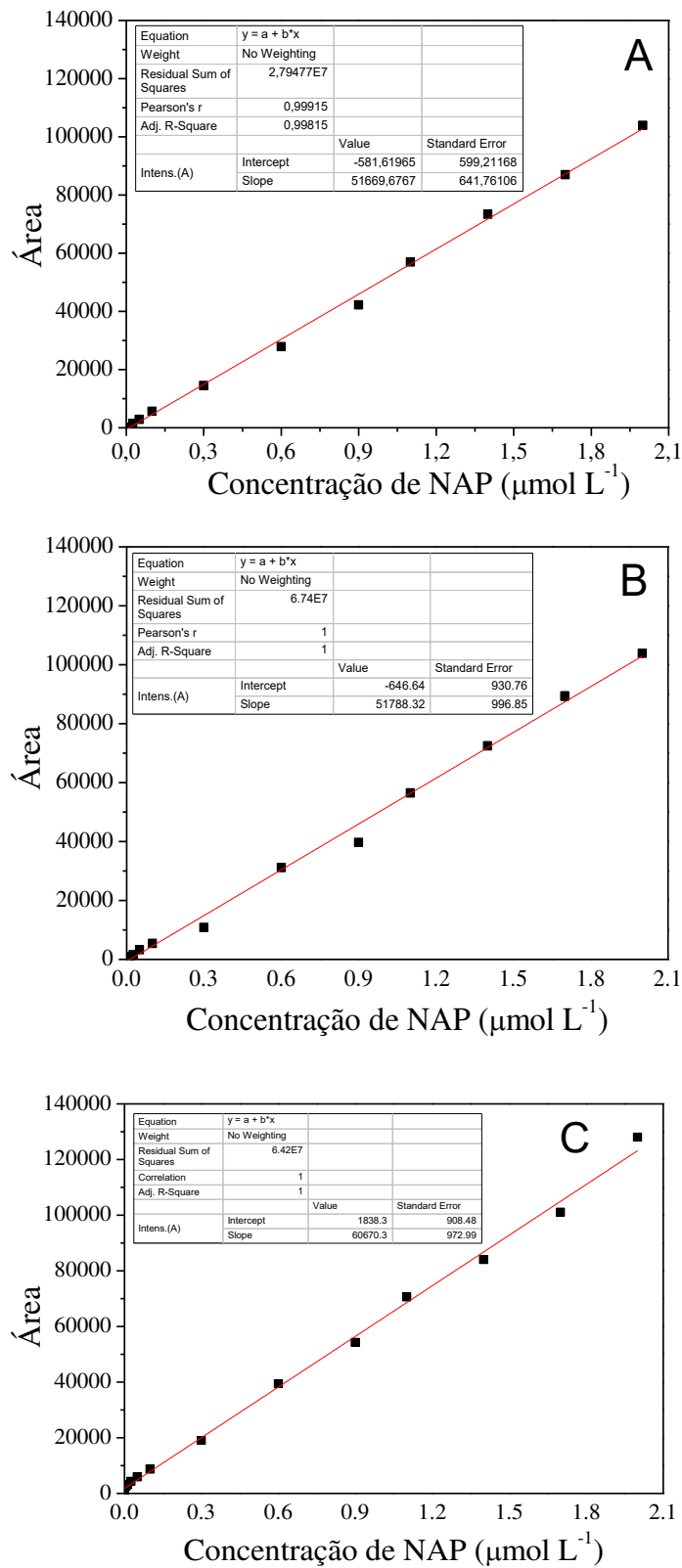
Para tanto foram obtidas as curvas de calibração, nas diferentes matrizes avaliadas, para os fármacos HCTZ, NAP e GEN conforme representado nas Figuras 17 a 19.

**Figura 17** - Curvas analíticas de calibração da HCTZ em água desionizada (A), rio (B) e efluente de ETE (C).



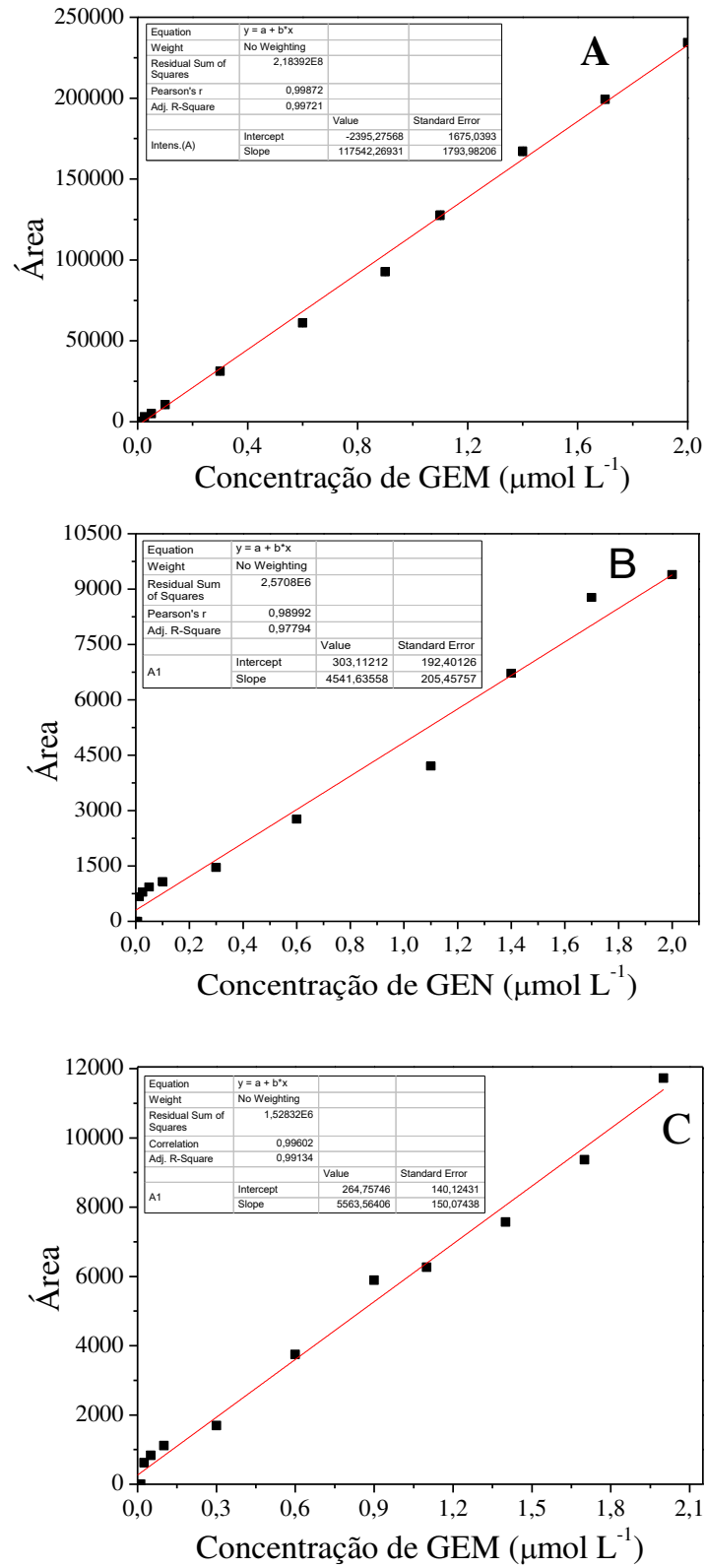
Fonte: Paniagua, 2018.

**Figura 18** - Curvas analíticas de calibração do NAP em água desionizada (A), rio (B) e efluente de ETE (C)



Fonte: Paniagua, 2018.

**Figura 19** - Curvas analíticas de calibração do GEN em água desionizada (A), rio (B) e efluente de ETE (C)



Fonte: Paniagua, 2018.

O LD pode ser também determinado pelo método visual, que consiste em determiná-lo por meio da análise de amostras contendo baixas concentrações conhecidas do analito de interesse. Considera-se o LD como sendo a menor concentração que pode ser detectada e que seja distinta do sinal analítico do ruído (ANVISA, 2017; INMETRO, 2016; RIBANI et al., 2004). Ao se detectar a menor concentração do analito, preparou-se uma solução na mesma concentração e realizou-se a leitura 7 vezes, determinado-se a média aritmética dos valores obtidos e calculando o desvio padrão, conforme descrito nas Tabelas de 16 a 18.

**Tabela 16** – Limite de detecção e desvio padrão obtido pelo método visual para HCTZ, NAP e GEN detectado pelo HPLC na matriz de água desionizada.

Fármacos	Concentrações ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )							Média	Desvio Padrão s
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>		
HCTZ	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,004
NAP	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,0002
GEN	0,09	0,09	0,08	0,09	0,11	0,09	0,09	0,09	0,008

**Tabela 17** - Limite de detecção e desvio padrão obtido pelo método visual para HCTZ, NAP e GEN detectado pelo HPLC na matriz de água de rio.

Fármacos	Concentrações ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )							Média	Desvio Padrão s
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>		
HCTZ	0,020	0,019	0,019	0,021	0,019	0,020	0,020	0,020	0,003
NAP	0,0021	0,0019	0,0021	0,0021	0,0021	0,0019	0,0019	0,0020	0,0002
GEN	0,011	0,010	0,013	0,007	0,010	0,009	0,010	0,010	0,007

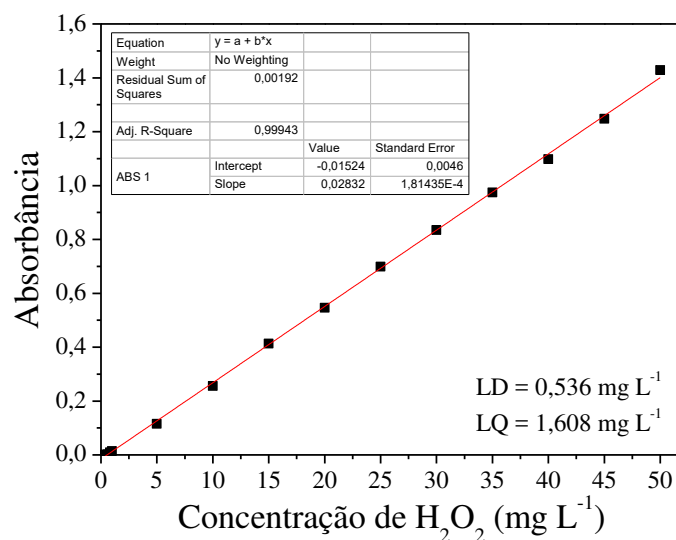
**Tabela 18** - Limite de detecção e desvio padrão obtido pelo método visual para HCTZ, NAP e GEN detectado pelo HPLC na matriz de efluente de ETE.

Fármacos	Concentrações ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )							Média	Desvio Padrão s
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>		
HCTZ	0,019	0,020	0,018	0,019	0,021	0,020	0,018	0,019	0,001
NAP	0,017	0,018	0,019	0,017	0,019	0,020	0,018	0,018	0,001
GEN	0,012	0,014	0,013	0,015	0,012	0,013	0,014	0,013	0,001

### 5.3 Determinação do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A curva de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pelo método do oxalato de titânio (USP Technologies 2015), possibilitou determinar o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos experimentos com as matrizes de água desionizada e de rio na faixa de 1,6 a 50 mg L<sup>-1</sup>, conforme valor do LQ obtido (Figura 20).

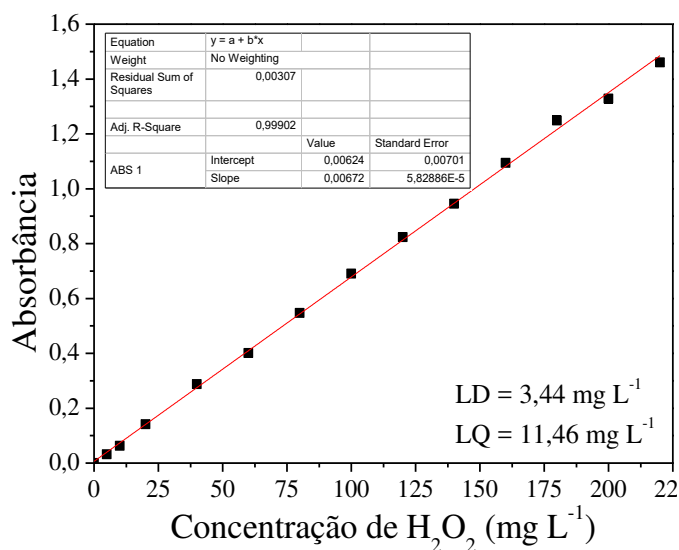
**Figura 20** - Curva de calibração para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizando oxalato de titânio



Fonte: Paniagua, 2018.

A curva de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando metavanadato de amônio permitiu quantificar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na faixa de 11,5 a 220 mg L<sup>-1</sup>, conforme valor do LQ obtido (Figura 21).

**Figura 21** - Curva de calibração para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> como reagente



Fonte: Paniagua, 2018.



#### 5.4 Curvas analíticas de calibração para Carbono Total (CT) e Inorgânico (CI)

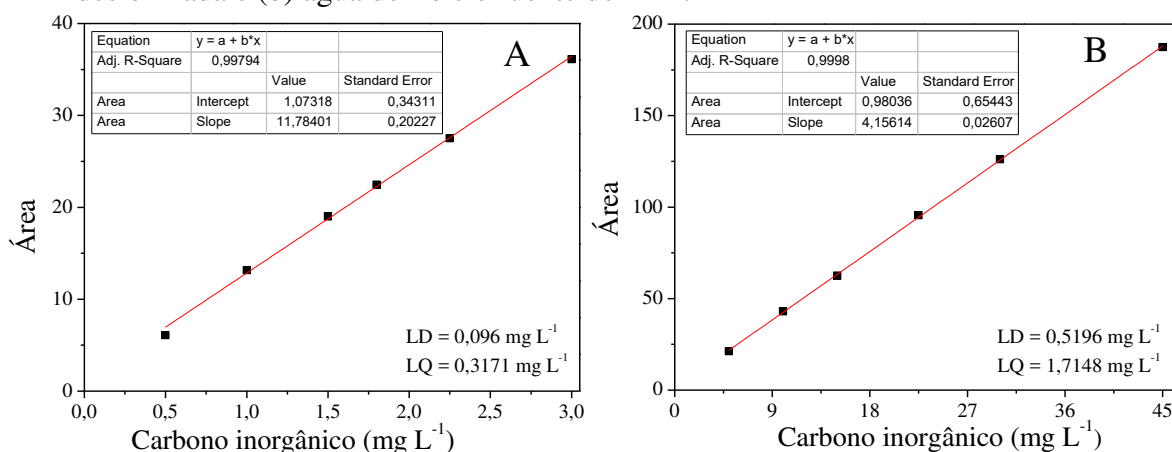
Como descrito no item 4.5.5 na página 62, o índice de Carbono Orgânico Total (COT) é obtido pela subtração de CT pelo CI. Sendo assim foram construídas quatro curvas de calibração: duas para CT (faixa baixa e alta) e duas para CI (faixa baixa e alta).

A construção das curvas analíticas foram realizadas utilizando a média entre as áreas obtidas, de no mínimo três e no máximo cinco leituras, variando de acordo com a concordância dos valores obtidos.

Para a determinação de carbono inorgânico (CI), preparou-se uma solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> constituída de carbonato e bicarbonato de sódio. Já a determinação de carbono total (CT), preparou-se também uma solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> constituída de biftalato de potássio. Em função da injeção ocorrer com concentração máxima de 100 mg L<sup>-1</sup> dos padrões, realizou-se a diluição de ambas as soluções para esta concentração.

Para análise de carbono inorgânico (CI), construiu-se duas curvas de calibração, sendo uma na faixa baixa (0,5 a 3,0 mg L<sup>-1</sup>) para determinação de CI em água desionizada e uma na faixa alta (5,0 a 45 mg L<sup>-1</sup>) para determinação em água de rio e efluente de ETE, conforme Figura 22.

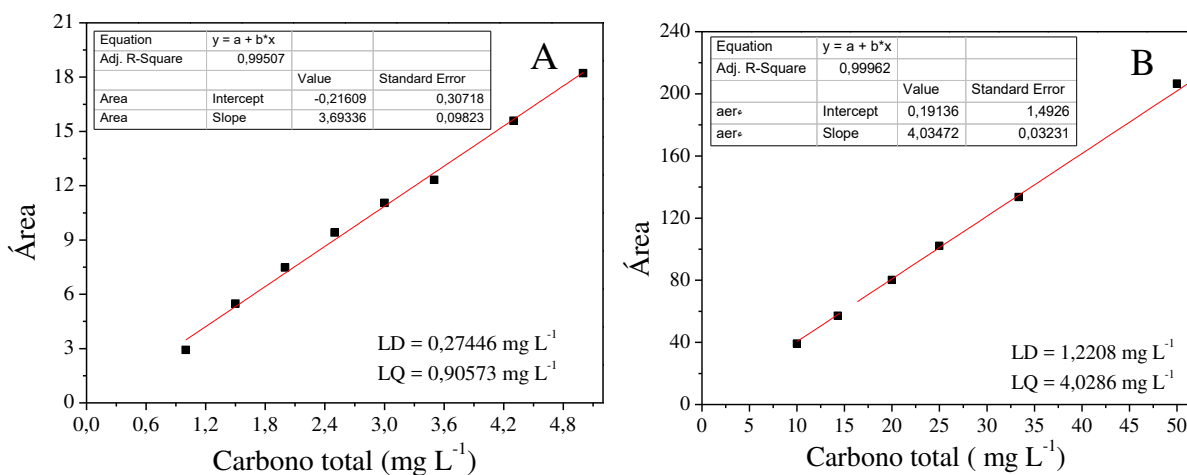
**Figura 22** - Curva de calibração para análise de carbono inorgânico em (a) água desionizada e (b) água de rio e efluente de ETE.



Fonte: Paniagua, 2018.

Para análise de carbono inorgânico (CI), construiu-se duas curvas de calibração, sendo uma na faixa baixa (1,0 a 5,0 mg L<sup>-1</sup>) para determinação de CI em água desionizada e uma na faixa alta (10 a 100 mg L<sup>-1</sup>) para determinação em água de rio e efluente de ETE, conforme Figura 23.

**Figura 23** - Curva de calibração para análise de carbono total em (a) água desionizada e (b) água de rio e efluente de ETE.



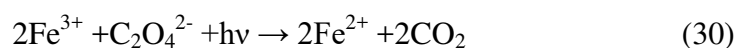
Fonte: Paniagua, 2018.

### 5.5 Determinação do fluxo de fótons no fotorreator de bancada (actinometria)

A actinometria química é um método baseado na medição da intensidade de radiação luminosa incidente sobre o reator fotoquímico. O método permite determinar a incidência de fótons em um sistema de geometria específica e domínio espectral da radiação bem definido. A medida desta intensidade é facilitada quando a radiação incidente tem somente um comprimento de onda (BRAUN; MAURETTE; OLIVEROS, 1991).

Os testes de actinometria foram feitos para a lâmpada UV-C com emissão máxima em 254 nm e UV-A em 365 nm, utilizando o método de Murov (1973), citado por Kuhn, Braslavsky e Schmidt (2004). O reagente actinométrico utilizado no ensaio foi o ferrioxalato de potássio, gerado *in situ*.

Na presença de radiação com comprimento de onda menor que 490 nm, o ferrioxalato de potássio se decompõe formando dióxido de carbono e reduzindo os íons férricos a ferrosos (BRAUN; MAURETTE; OLIVEROS, 1991; LEHÓCZKI; JÓZSA; ÓSZ, 2013), conforme Equação 30.



A intensidade luminosa ( $I$ ) é dada em termos de Einstein  $s^{-1}$  a partir da Equação 31.

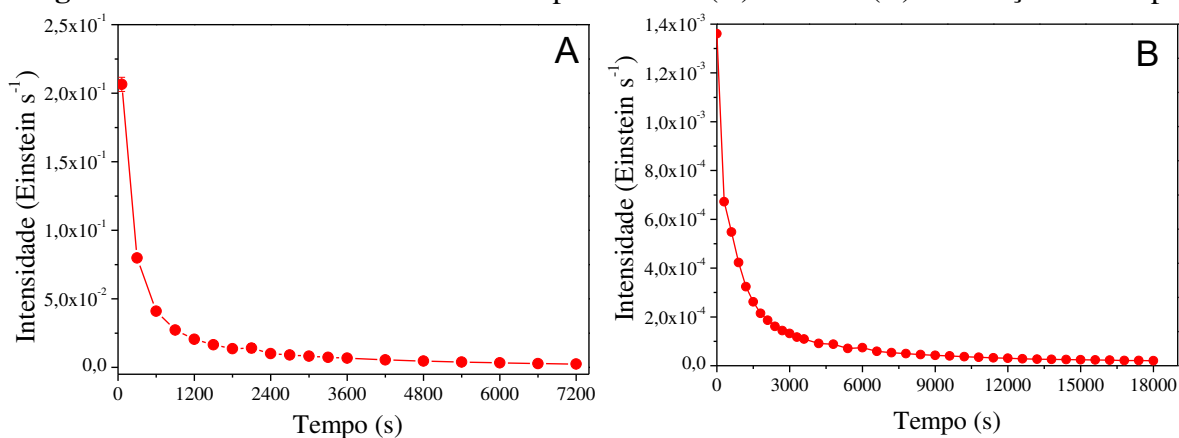
$$I = \frac{(\Delta A \times V_1 \times V_2)}{(\varepsilon \times \phi d \times t \times V_3)} \quad (31)$$

Sendo:

- $\Delta A$  = absorvância;
- $A_b$  = absorvância referente ao branco (0,011);
- $A_r$  = absorvância referente à conversão de  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  em 5 min de fotólise (0,543)
- $V_1$  = Volume da solução actinométrica irradiada (mL);
- $V_2$  = Volume do balão utilizado para diluir as alíquotas coletadas (mL);
- $\varepsilon$  = coeficiente de extinção do complexo ferro e 1,10-fenantrolina para o comprimento de onda utilizado (para  $\lambda = 510 \text{ nm}$  é  $1,093 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ );
- $\Phi$  = rendimento quântico da produção do ferro para o comprimento de onda utilizado (para  $\lambda = 365$  correspondente a lâmpada de 8 W é 1,23 mol Einstein $^{-1}$  valor médio do intervalo 1,20 e 1,26 respectivamente);
- $d$  = largura da cubeta utilizada para a medida de absorvância (cm);
- $t$  = tempo de irradiação da amostra convertida em 5% a  $\text{Fe}^{2+}$  (segundos);
- $V_3$  = Volume da alíquota para análise da solução irradiada (mL).

Na Figura 24 são apresentados os gráficos do decaimento da intensidade luminosa determinados para as lâmpadas UV-C e UV-A, respectivamente.

**Figura 24** - Intensidade luminosa da lâmpada UV-C (A) e UV-A (B) em função do tempo.



Fonte: Paniagua, 2018.

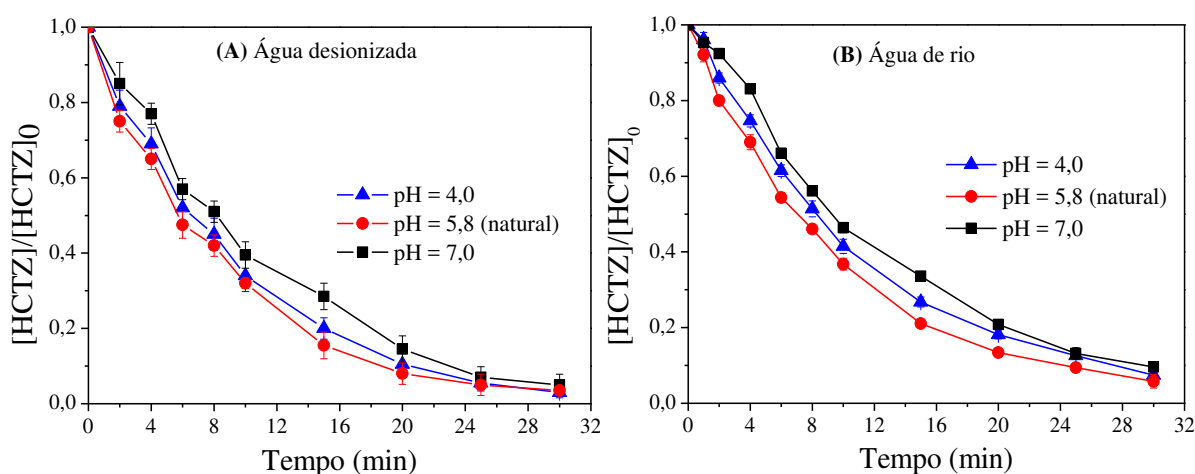
A intensidade luminosa foi determinada a partir da Equação 29, após 300 s de irradiação. Para a lâmpada UV-C (Figura 24A), foi obtido uma intensidade de  $1,36 \times 10^{-3}$  Einstein/s. A fim de se comparar a intensidade luminosa irradiada pelas lâmpadas UV-C e UV-A, determinou-se também, para as lâmpadas UV-A (Figura 24B), de 10 W, obtendo-se uma intensidade luminosa de  $6,59 \times 10^{-4}$  Einstein/s. Observa-se que o valor da intensidade para UV-C é o dobro da determinada para UV-A no mesmo intervalo de tempo.

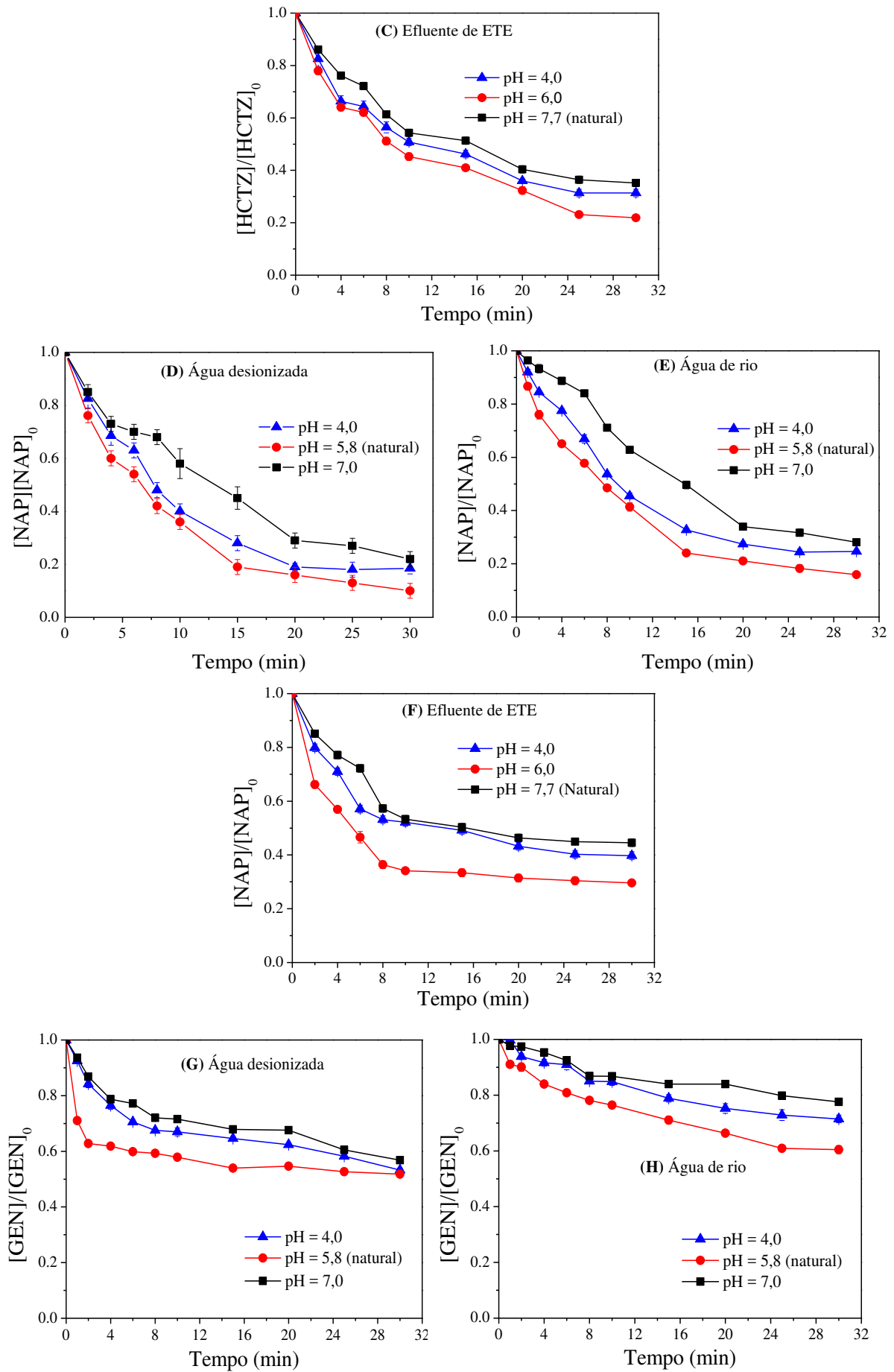
## 5.6 Experimentos de fotodegradação com radiação UV-C

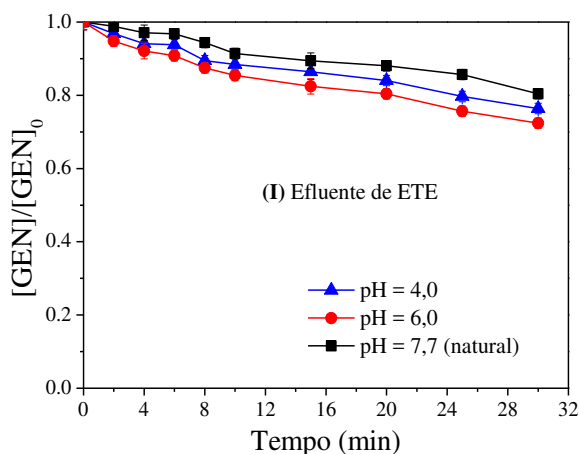
### 5.6.1 Experimentos de fotólise direta com radiação UV-C

Antes de avaliar a degradação da mistura de fármacos utilizando o processo de peroxidação é importante avaliar isoladamente a contribuição do processo de fotólise na degradação dos fármacos. Para tanto a mistura foi irradiada durante 30 min com duas lâmpadas UV-C (germicidas de 8 W cada) em pHs iniciais 4,0, 5,8 (natural) e 7,0 para as matrizes de água desionizada e de rio, enquanto para efluente de ETE os valores de pHs foram 4,0; 6,0 e 7,7 (natural), Figura 25.

**Figura 25** - Fotólise dos fármacos: HCTZ (A, B e C); NAP (D, E e F) e GEN (G,H e I) em diferentes valores de pHs nas diferentes matrizes aquosas. Condições iniciais:  $[\text{Fármacos}] = 1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ .







Fonte: Paniagua, 2018.

Pela Figura 25, observou-se que todos os fármacos sofrem fotólise gerada pela radiação UV-C, ocorrendo com maior intensidade para HCTZ, seguido do NAP e GEN nas matrizes avaliadas. Em AD, pH 5,8 (natural), a eficiência atingiu 97% para a HCTZ (Figura 25A); 90% para o NAP (Figura 25D) e 48% para o GEN (Figura 25G) em 30 min de reação. Em AR, foi alcançado 94, 85 e 40% de eficiência para a HCTZ (Figura 25B), NAP (Figura 25E) e GEN (Figura 25H), respectivamente. Observou-se que nos demais valores de pHs, a variação na eficiência de degradação foi menor que 2% em pH 4,0 e menor que 5% em pH 7,0 para HCTZ e NAP, o GEN apresentou uma variação entre 11 e 12%, respectivamente.

Para a matriz de efluente de ETE (pH 6,0) a eficiência chegou a 78% para a HCTZ (Figura 25C), 70% para o NAP (Figura 27F) e 28% para o GEN (Figura 25I) em 30 min de reação. Nesta matriz observou-se uma variação menor que 11% em meio ácido e 15% em meio mais básico, respectivamente, para HCTZ, NAP e GEN. Em meios básicos a diminuição na eficiência de degradação pode ser atribuída a redução na geração de radicais hidroxilas (JIANG et al., 2016; URBANO et al., 2017).

Em relação à composição das matrizes, observou-se que com o aumento da complexidade, a eficiência de degradação dos compostos-alvos foi diminuindo em todos os valores de pHs avaliados. Isso pode ser atribuído à: (i) presença de substâncias opticamente ativas que atuam de forma a limitar a penetração da luz; (ii) a presença de ânions que atuam como sequestradores de radicais hidroxilas e (iii) matéria orgânica que aumentam a turbidez da solução, dificultando a penetração de luz. Estes fatores associados contribuem com a redução na eficiência de degradação dos contaminantes (BAENA-NOGUERAS; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN, 2017; VELO-GALA et al., 2017).

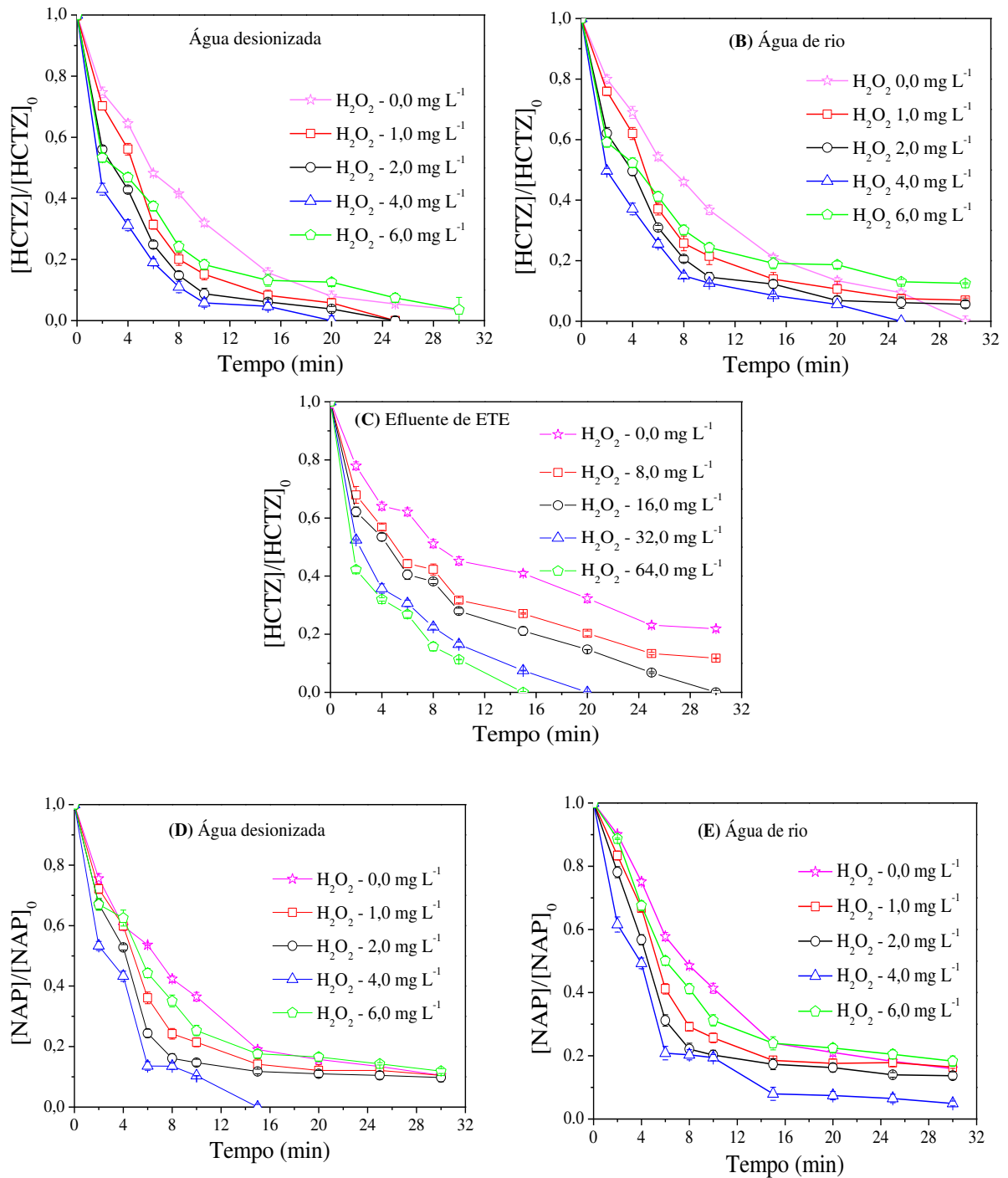
Sendo assim os valores de pHs foram fixados em 5,8 para as matrizes água desionizada e de rio e 7,7 para efluente de ETE, sendo que para esta última matriz o melhor pH foi 6,0, porém ao se trabalhar com 7,7 (natural da matriz), economiza-se os gastos com reagentes para ajustar o pH do meio, reduzindo custos e tornando o processo economicamente mais viável.

### ***5.6.2 Influência da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>***

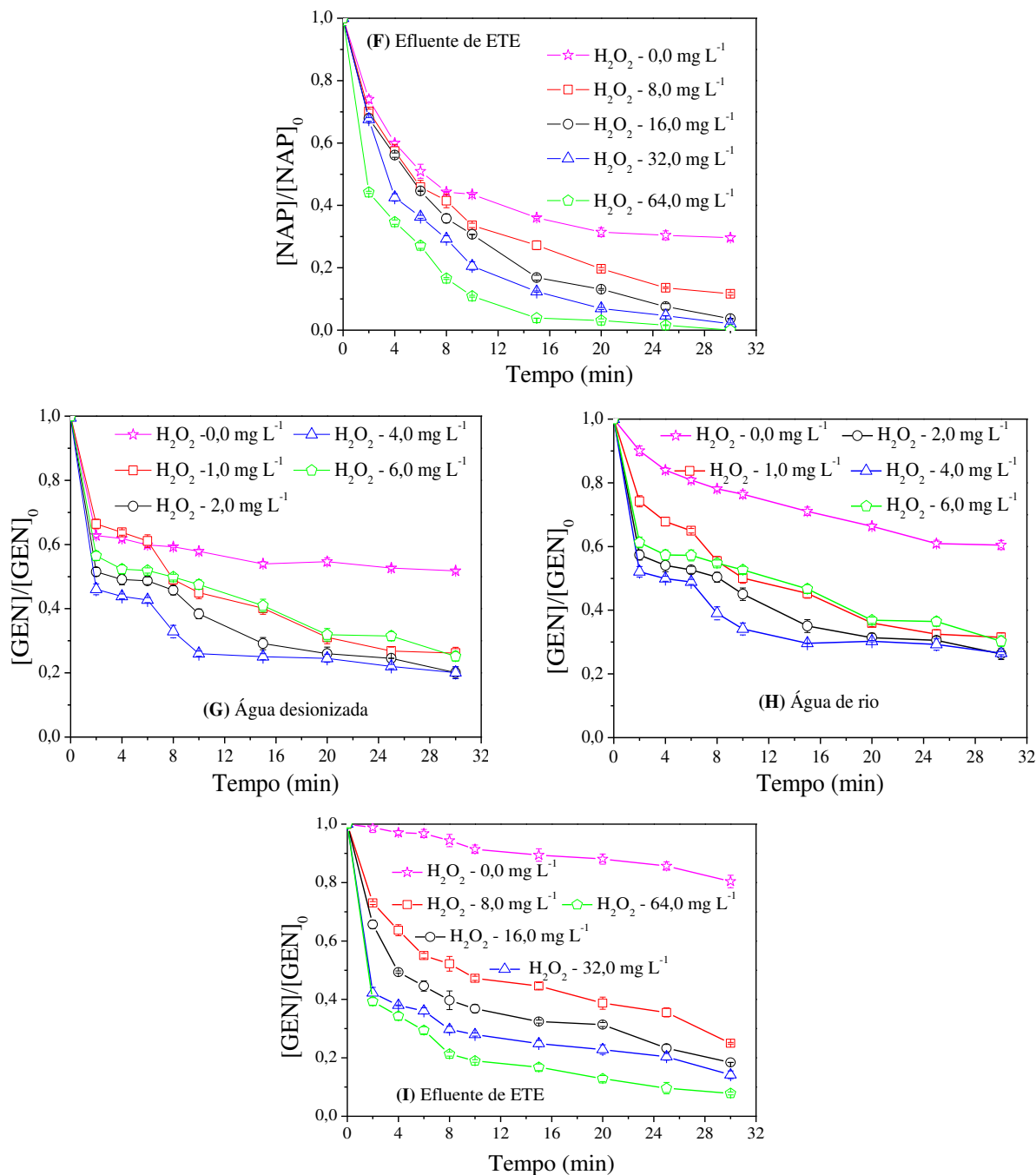
A concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é um importante parâmetro a ser avaliado durante o processo de peroxidação, uma vez que este parâmetro pode aumentar a eficiência de degradação com o aumento de sua concentração até um determinado valor. Para tanto, foram avaliados quatro concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para cada matriz, sendo que para AD e AR avaliou-se nas mesmas concentrações (1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em função de ter se obtido perfis de degradação muito semelhantes nos experimentos de fotólise. Para a matriz de efluente de ETE, em função da baixa eficiência de degradação observado nos experimentos de fotólise e da complexidade da matriz em função da alta quantidade de carga orgânica, trabalhou-se com oito concentrações diferentes (2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 16; 32; 48 e 64 mg L<sup>-1</sup>).

Observou-se que em concentrações abaixo de 8,0 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não há diferenças significativas em relação ao uso isolado da fotólise. Já na concentração de 48 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, não foi observado diferença significativa em relação a concentração de 32 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sendo assim quatro entre as oito concentrações foram utilizadas para efeito de comparação de eficiência (8,0; 16; 32 e 64 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). A influência da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para as diversas matrizes pode ser observado pela Figura 26.

**Figura 26** - Influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ , na degradação dos fármacos: HCTZ (A, B e C), NAP (D, E e F) e GEN (G, H e I). Condições iniciais:  $[\text{Fármacos}] = 1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE).







Fonte: Paniagua, 2018.

Pela Figura 26, observou-se que a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proporcionou um aumento na eficiência de degradação dos compostos-alvos, em todas as matrizes, quando comparado ao experimento de fotólise direta, ocorrendo com maior intensidade para GEN, seguido do NAP e HCTZ.

Para água desionizada, a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumentou a eficiência de degradação até a concentração de 4,0 mg L<sup>-1</sup>, chegando a 98% para a HCTZ (Figura 26A) em 20 min, 98% para o NAP (Figura 26D) em 15 min e de 80% para o GEN (Figura 26G) em 30 min de

irradiação. Observou-se que em concentração acima de  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  ocorre diminuição da eficiência de degradação, podendo ser atribuído a ocorrência tanto de reações paralelas que diminuem a velocidade de degradação, atuando como sequestrador de radicais hidroxila (MONDAL; SAHA; SINHA, 2018), quanto por reações de recombinação entre estes radicais (LIU et al., 2016) levando a formação do radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), que possui um potencial de redução inferior ao do radical hidroxila, diminuindo a eficiência de degradação (AO; LIU, 2017). Em água de rio, o efeito sinérgico ocorreu até  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obtendo-se degradações de 96% para HCTZ (Figura 26B) após 20 min, 96% para o NAP (Figura 26E) e 80% para o GEN (Figura 26G) ambos em 30 min de reação. Para o efluente de ETE, observou-se que a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumentou a eficiência de degradação até a maior concentração empregada ( $64,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), atingindo 96 e 97% de eficiência de remoção, respectivamente, para HCTZ (Figura 26C) e NAP (Figura 26F) a partir de 20 min; o GEN (Figura 26I), atingiu 87% em 30 min de irradiação.

Para a matriz de ETE, maiores concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram necessárias para manter a eficiência de degradação, pois esta possui maior concentração de matéria orgânica e ânions que competem pelos radicais hidroxilas, diminuindo a degradação dos compostos-alvos (CARBAJO et al., 2016; CISMIC et al., 2017; KANAKARAJU et al., 2016).

Para confirmar a escolha das concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para cada matriz analisada, foi determinado alguns parâmetros cinéticos (constante cinética, coeficiente de correlação e tempo de meia vida) calculados a partir dos resultados obtidos experimentalmente.

A constante cinética ( $k$ ) foi determinada para todos os fármacos nas diferentes matrizes e condições avaliadas. Para a HCTZ, foram obtidos os valores 0,49, 0,37 e 0,29; para o NAP, 0,55, 0,34 e 0,29; e para o GEN 0,15, 0,12 e 0,11, respectivamente, para AD, AR e efluente de ETE.

Em relação ao coeficiente de correlação ( $R^2$ ), obtiveram-se os valores 0,99, 0,94 e 0,97 para a HCTZ; 0,93, 0,96 e 0,98 para o NAP e 0,90, 0,91 e 0,93 para o GEN para as matrizes AD, AR e efluente de ETE, respectivamente.

O tempo de meia-vida foi determinado ( $t_{1/2}$ ), obtendo-se 1,4, 1,9 e 2,4 min para a HCTZ; 1,3, 2,1 e 2,4 min para o NAP; 4,7, 5,8 e 6,3 min para o GEN, respectivamente, para AD, AR e efluente de ETE. Observa-se que à medida que a matriz fica mais complexa, o tempo de meia vida aumenta, ao se comparar a utilização de concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  próximas. Todos estes resultados bem como os demais parâmetros calculados para todas as condições (Tabela 19).

**Tabela 19** - Dados de cinética referente à otimização da concentração do  $H_2O_2$  para o processo  $H_2O_2/UV -C$  para água desionizada, rio e efluente de ETE.

Fármaco	Matriz	$[H_2O_2]$ ( $mg L^{-1}$ )	k ( $min^{-1}$ )	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)
HCTZ	AD	0	0,12	0,98	1,0
		1	0,42	0,99	1,7
		2	0,43	0,99	1,6
		4	0,49	0,99	1,4
		6	0,32	0,98	2,2
	AR	0	0,32	0,96	2,2
		1	0,32	0,99	2,2
		2	0,33	0,98	2,1
		4	0,37	0,94	1,9
		6	0,22	0,97	3,1
	ETE	0	0,16	0,98	4,2
		8	0,21	0,98	3,3
		16	0,24	0,95	2,9
		32	0,26	0,98	2,7
		64	0,29	0,97	2,4
NAP	AD	0	0,10	0,94	7,2
		1	0,27	0,96	2,6
		2	0,27	0,88	2,6
		4	0,55	0,93	1,3
		6	0,25	0,98	2,8
	AR	0	0,22	0,98	3,1
		1	0,22	0,93	3,2
		2	0,23	0,90	3,0
		4	0,34	0,96	2,1
		6	0,21	0,97	3,4
	ETE	0	0,13	0,94	5,3
		8	0,19	0,99	3,7
		16	0,24	0,95	2,9
		32	0,28	0,97	2,5
		64	0,29	0,98	2,4
GEN	AD	0	0,054	0,91	12,8
		1	0,14	0,97	4,9
		2	0,15	0,91	4,7
		4	0,15	0,90	4,7
		6	0,12	0,90	5,8
	AR	0	0,049	0,98	14,2
		1	0,08	0,98	8,7
		2	0,10	0,91	6,9
		4	0,12	0,91	5,8
		6	0,11	0,90	6,3

Continuação da Tabela 19

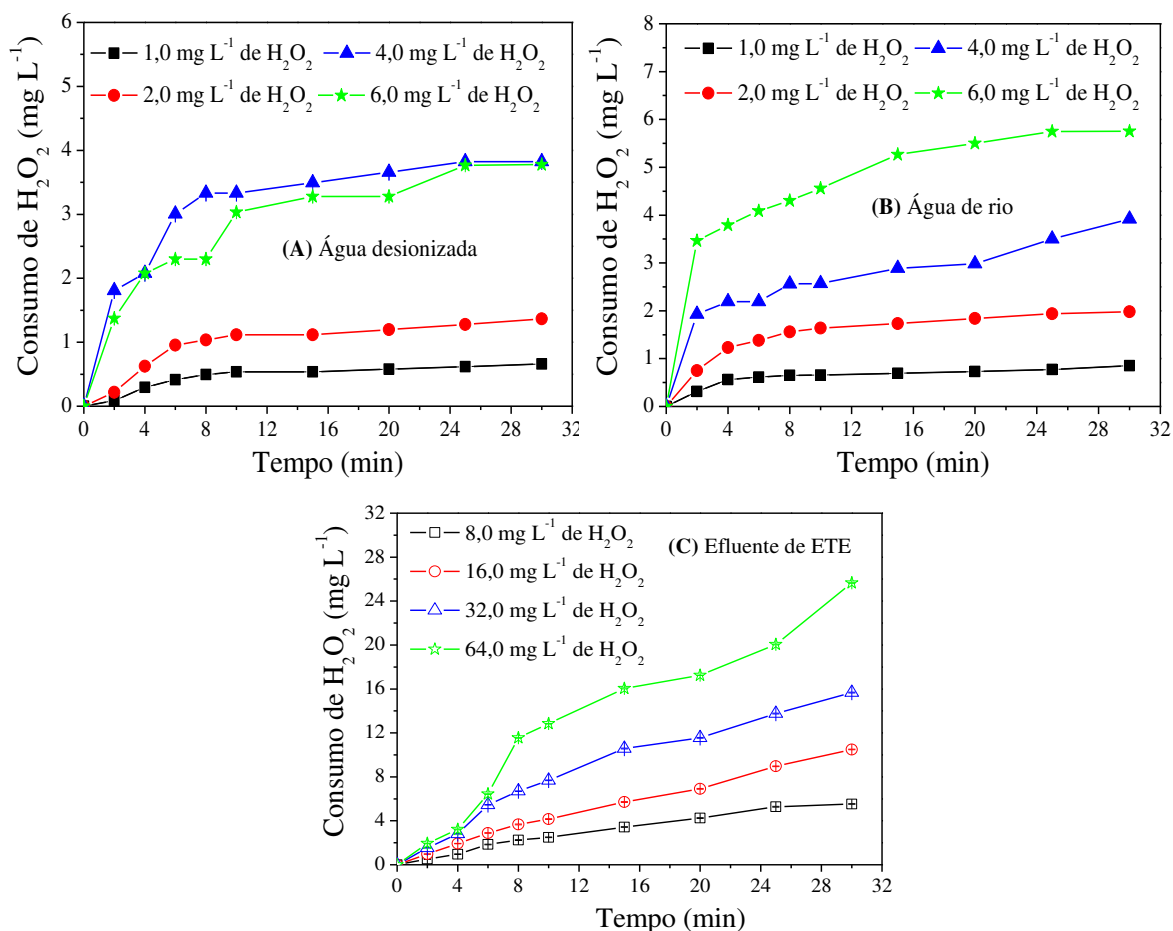
Fármaco	Matriz	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min)
GEN	ETE	0	0,014	0,98	49,5
		8	0,034	0,98	20,4
		16	0,089	0,94	7,8
		32	0,10	0,90	6,9
		64	0,11	0,93	6,3

Fonte: Paniagua, 2018.

### 5.6.3 Consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também foi avaliado durante o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C para as diferentes concentrações deste oxidante nas diferentes matrizes avaliadas (Figura 27).

**Figura 27**– Perfil do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C durante a degradação dos fármacos: água desionizada (A), água de rio (B) e efluente de ETE (C). Condições iniciais: [Fármaco] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; pH = 5,8 para água de rio e desionizada e 7,7 para efluente de ETE.



Fonte: Paniagua, 2018.

Para a água desionizada (Figura 27A), dentre as concentrações analisadas em 4,0 mg L<sup>-1</sup>, ocorreu o consumo de 3,8 mg L<sup>-1</sup> em 30 min. Em 6,0 mg L<sup>-1</sup> observou-se que o consumo foi o mesmo em relação a concentração anterior.

Na matriz de água de rio (Figura 27B), na concentração de 6,0 mg L<sup>-1</sup>, foram consumidos 5,8 mg L<sup>-1</sup> resultando em uma eficiência de degradação semelhante a obtida para os fármacos, conforme apresentado na Figura 26.

Em efluente de ETE (Figura 27C) na concentração de 8,0 mg L<sup>-1</sup>, foram consumidos 5,5 mg L<sup>-1</sup>, entretanto a maior eficiência de degradação dos fármacos foi alcançada quando utilizou-se 64 mg L<sup>-1</sup>, dos quais somente 26 mg L<sup>-1</sup> foram consumidos.

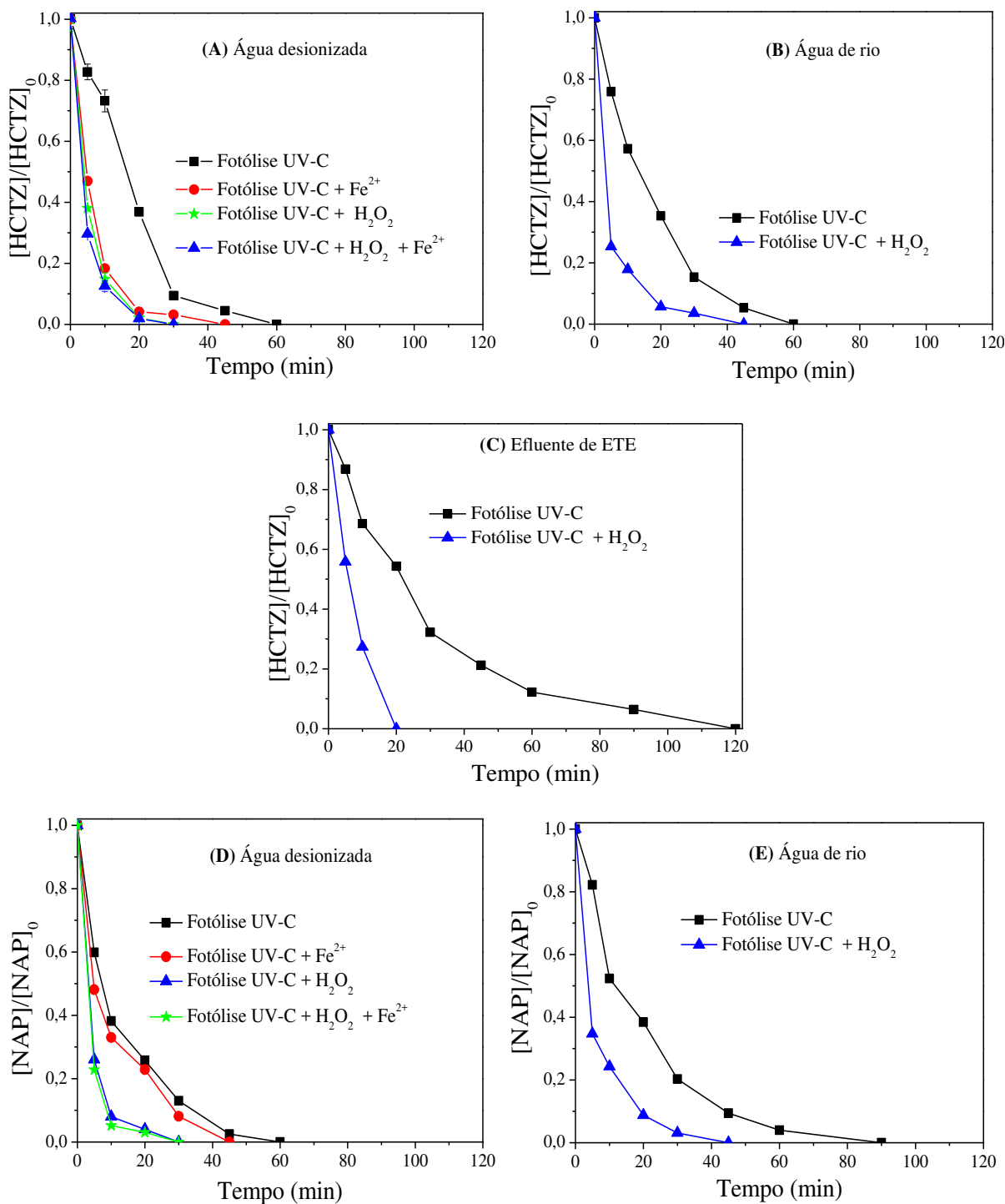
Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em concentrações mais elevadas resulta na geração de maior quantidade de radicais hidroxilas que reagem entre si formando o radical hidroperoxila, que possui menor potencial de redução. Além disso, o baixo coeficiente de absorvidade molar do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a maior complexidade da matriz que resulta em aumento na cor e turbidez em função da presença de substâncias opticamente ativas, atuam de forma a limitar a penetração da luz, levando a diminuição na eficiência da reação e resultando em peróxido residual no meio reacional, conforme representada pela Equação 2 (AFONSO-OLIVARES; SOSA-FERRERA; SANTANA-RODRIGUEZ, 2017; ZHANG et al., 2017).

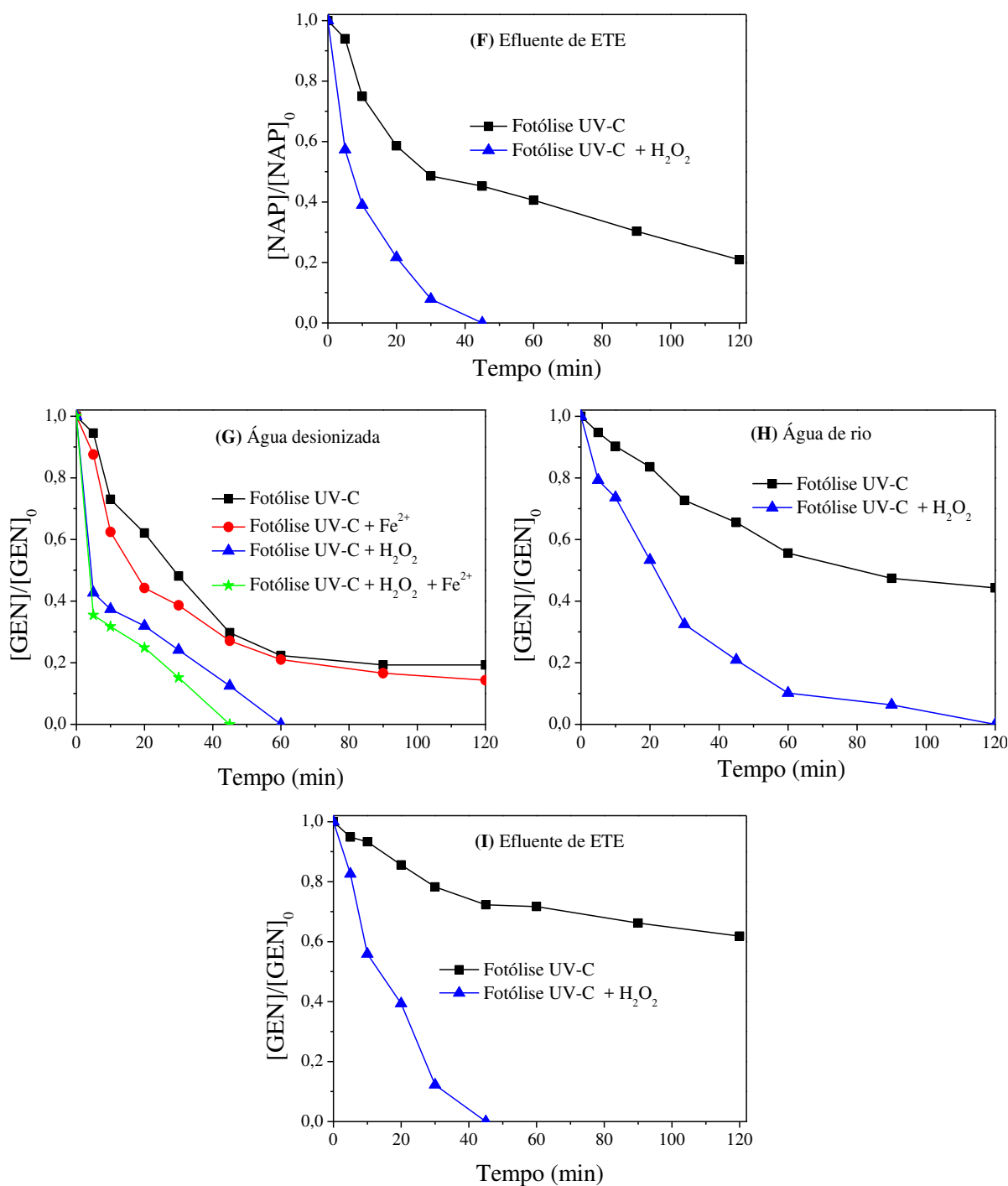
#### **5.6.4 Aplicação da melhor condição de fotólise UV-C e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C**

Determinadas as melhores condições experimentais para a fotólise UV-C e a peroxidação fotoassistida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C), realizou-se experimentos objetivando-se verificar a repetibilidade dos resultados obtidos, bem como avaliar o perfil de degradação em um intervalo de tempo quatro vezes maior (120 min) que o utilizado na otimização. Além disso, para estes experimentos foram avaliados a toxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri* e a mineralização por meio da determinação de COD. Em função da presença de Fe<sup>2+</sup> (0,5 mg L<sup>-1</sup>) na matriz de efluente de ETE, realizou-se testes controle com ou sem a adição de Fe<sup>2+</sup> (processo foto-Fenton) afim de se verificar como a presença deste íon afetaria a eficiência de degradação dos fármacos na matriz de água desionizada. Afim de se garantir o processo de fotoperoxidação durante toda a reação, foi realizado o monitoramento do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo feita sua reposição na mesma concentração quando se encontrava entre 10 e 20% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual, em relação a concentração inicial.

Para as matrizes de água de rio e efluente de ETE, avaliou-se a eficiência da fotólise UV-C e na melhor concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  otimizada anteriormente, conforme a Figura 28.

**Figura 28** - Perfil de degradação obtido nas melhores condições otimizadas na fotólise UV-C e  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-C na degradação dos fármacos: HCTZ (A, B e C), NAP (D, E e F) e GEN (G, H e I). Condições iniciais: [Fármacos] =  $1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$  pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE);  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR) e  $64 \text{ mg L}^{-1}$  (ETE).





Fonte: Paniagua, 2018.

Pela Figura 28, observou-se que todos os fármacos sofrem fotólise gerada pela radiação UV-C, ocorrendo com maior intensidade para HCTZ, seguido do NAP e GEN nas matrizes avaliadas.

Em água desionizada, a fotólise UV-C apresentou eficiências de degradação em concentrações abaixo do LD para HCTZ (Figura 28A) e o NAP (Figura 28D) em 60 min. Para

o GEN (Figura 28G) a eficiência de degradação foi de 81% em 120 min de irradiação, não havendo necessidade de realizar a reposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante toda a reação.

Em função do íon  $\text{Fe}^{2+}$  estar presente na matriz de ETE e possibilitar a geração de uma maior quantidade de radicais hidroxilas em função da possível contribuição do processo foto-Fenton, foi realizado um ensaio adicionando-se  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  em água desionizada (mesma concentração encontrada na matriz de ETE). Observou-se que não houve aumento na eficiência de degradação para todos os fármacos. No processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  a degradação atingiu concentrações abaixo do LD de todos os fármacos, ocorrendo em 30 min para a HCTZ (Figura 28A) e NAP (Figura 28C) e em 60 min para a GEN (Figura 28G). Ao se adicionar  $\text{Fe}^{2+}$  ao processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  não houve alteração significativa nas eficiências de degradação dos fármacos.

Na matriz de água de rio, a fotólise UV-C apresentou uma eficiência de degradação que resultou em concentrações abaixo do LD obtido para os fármacos HCTZ (Figura 28B) e NAP (Figura 28E), respectivamente, em 60 e 90 min de irradiação. O GEN (Figura 28H), apresentou uma eficiência de 56% em 120 min de reação. Adicionando-se  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorreu a degradação de todos os fármacos, abaixo do LD obtido pelo método visual, em 45 min de irradiação com uma única reposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  neste mesmo intervalo de tempo até 120 min de irradiação.

Para a matriz de efluente de ETE (pH 7,7) a fotólise UV-C proporcionou uma eficiência de degradação a uma concentração abaixo do LD obtido para HCTZ, 54% (NAP) e 38% (GEN) em 120 min de irradiação. Ao se adicionar  $64,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a eficiência de degradação atingiu uma concentração abaixo do LD para todos os fármacos em 20 min (HCTZ) e 45 min (NAP e GEN) de irradiação.

A melhor eficiência observada para todos os fármacos e em todas as matrizes pode ser atribuída ao aumento do tempo de radiação UV-C que aumenta a capacidade de realizar a quebra de moléculas dos compostos-alvos (GOUVÊA et al., 2013; LOU et al., 2018).

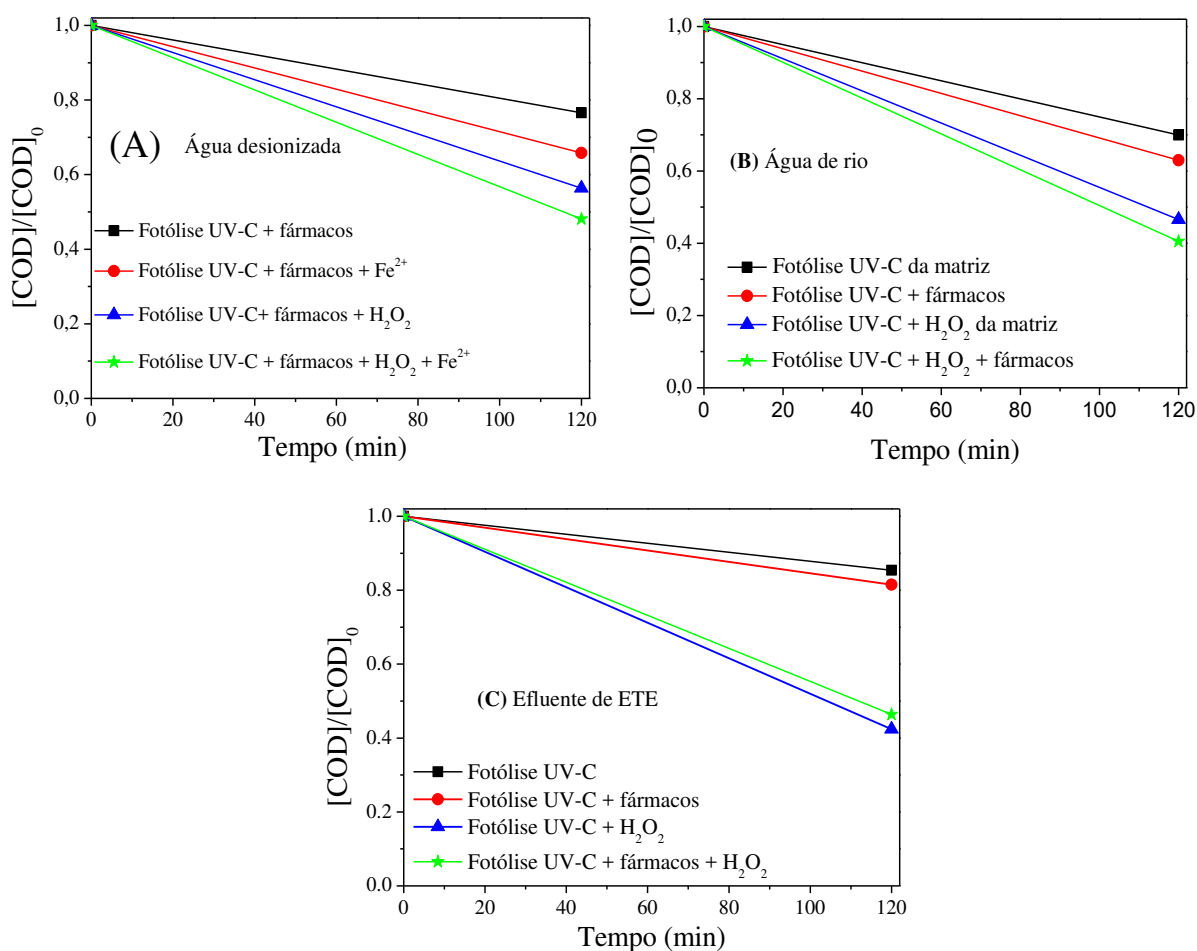
Em relação à composição das matrizes, observou-se o mesmo comportamento em relação ao tempo de exposição em 30 min conforme Figura 25. Com o aumento da complexidade da matriz, ocorreu redução na eficiência de degradação, conforme apresentado e discutido na Figura 26 e nos trabalhos de Gorenoglu e colaboradores (2018) e Li e colaboradores (2018).



### 5.6.4.1 Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Com o objetivo de verificar a eficiência do tratamento nas matrizes avaliadas foram realizados experimentos, nas melhores condições otimizadas em cada processo, utilizando radiação artificial. Para tanto, foram coletadas alíquotas de 25 mL no início e ao final de cada experimento para a determinação de CI e CT, sendo filtradas a vácuo em membranas de 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro. A partir dos valores obtidos, determinou-se o valor de COD para cada amostra, conforme apresentado na Figura 29.

**Figura 29** - Concentração de COD nas melhores condições otimizadas na fotólise UV-C e  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-C na degradação dos fármacos: Condições iniciais:  $[\text{Fármacos}] = 1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE);  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR) e  $64,0 \text{ mg L}^{-1}$  (ETE).



Fonte: Paniagua, 2018.

Em água desionizada (Figura 29A), o uso isolado da fotólise proporcionou 23% de mineralização após 120 min de reação. No processo de peroxidação fotoassistida, a mineralização chegou a 43%, evidenciando um aumento significativo em relação a fotólise isolada. Em função da presença de  $\text{Fe}^{2+}$  na matriz de efluente de ETE, realizou-se dois ensaios controle, por meio da adição de  $\text{Fe}^{2+}$  na mesma concentração encontrada no efluente de ETE ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), no processo UV-C e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ , obtendo-se uma mineralização de 34 e 47%, respectivamente. Observa-se que a adição de  $\text{Fe}^{2+}$  elevou a mineralização em ambos os processos, com maior influência no processo UV-C, podendo ser atribuído a geração de um maior número de radicais hidroxilas ocasionados pelo processo foto-Fenton (PAIVA et al., 2018; RICARDO et al., 2018).

Na matriz de água de rio (Figura 29B), a incidência da radiação UV-C aplicada na matriz *in natura* resultou em 30% de mineralização. Ao se adicionar  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a mineralização aumentou para 53%, podendo ser atribuído a maior geração de radicais hidroxilas a partir da quebra homolítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Com a adição dos fármacos na matriz a mineralização chegou a 37% e ao se adicionar  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , atingiu-se 60% de mineralização, tendo sido necessário realizar uma reposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  após 45 min de irradiação. Resultados semelhantes foram encontrados em trabalhos de Yu e colaboradores (2015) que degradaram uma mistura de ibuprofeno, benzotriazolozolona, sucralose, difenilhidramina e naproxeno em água de rio, obtendo-se 70% de mineralização, após a adição de  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

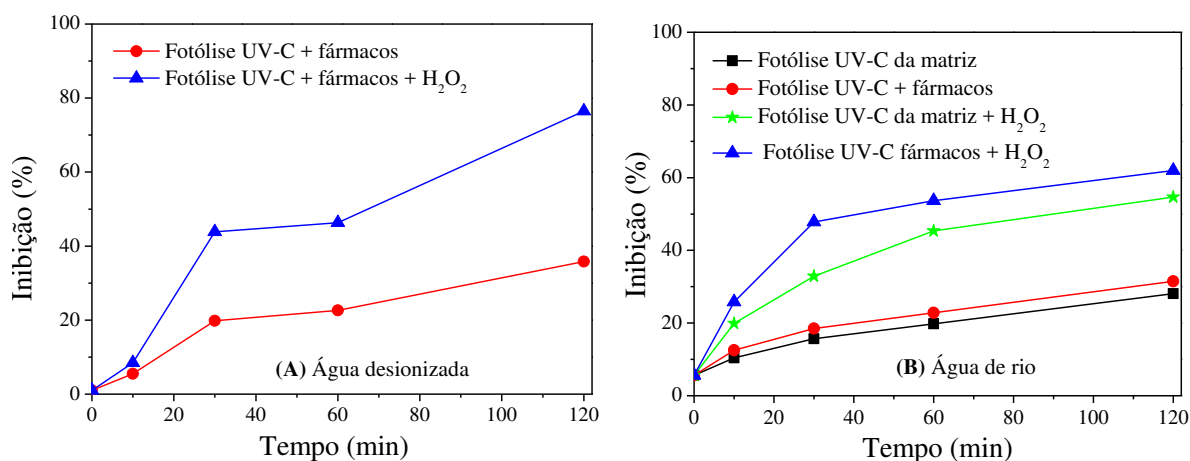
Em efluente de ETE (Figura 29C), a radiação aplicada na matriz *in natura* levou a uma mineralização de 15%, podendo ser atribuída a presença da enorme quantidade de matéria orgânica característica desta matriz. Ao se combinar a radiação a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $64,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), a conversão a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  chegou a 54%. Este aumento pode ser atribuído ao aumento do número de radicais hidroxilas gerados que elevam a mineralização da matéria orgânica presente no meio. Posteriormente comparou-se estes resultados aos obtidos com a adição dos compostos-alvos em estudo, atingindo-se uma mineralização de 18 e 58%, respectivamente para o processo UV-C e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  (CERIANI et al., 2018; FENG et al., 2017). Ao se adicionar  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a maior diferença de mineralização em relação ao uso da fotólise isolada foi obtido para a matriz de água de rio, seguido de água desionizada e de efluente de ETE. Isto pode ser atribuído a maior quantidade de matéria orgânica em relação a água desionizada. Em relação a matriz de ETE, mesmo tendo sido empregado maior concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $64 \text{ mg L}^{-1}$ ), a maior concentração de matéria orgânica ocasiona maior

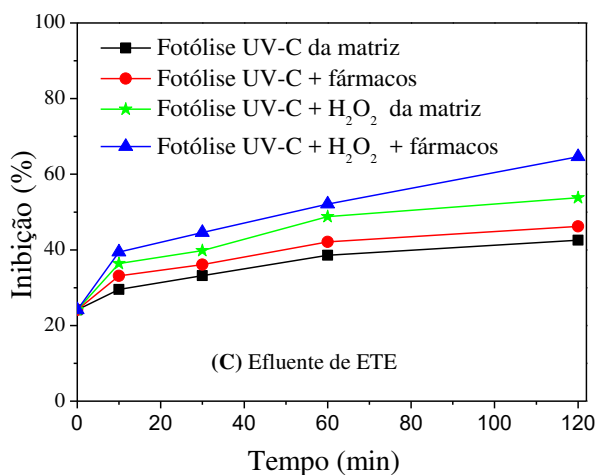
opacidade na solução, dificultando a penetração de luz, diminuindo a eficiência de mineralização (CERIANI et al., 2018; YOON et al., 2018).

#### 5.6.4.2 Toxicidade com *V. fischeri*

A fim de se avaliar a evolução da toxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri*, utilizando o processo de fotólise UV-C e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ , foram realizados nove experimentos (Figura 32 A, B e C), nas matrizes de água desionizada, água de rio e efluente de ETE sob as melhores condições otimizadas previamente, sendo: *i*) dois para a matriz de água desionizada (processos fotólise UV-C e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ); *ii*) três para a matriz de água de rio (fotólise UV-C da matriz sem fármacos, fotólise UV-C e o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  na matriz com a adição de fármacos) e *iii*) quatro para a matriz de efluente de ETE (processo UV-C e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  na matriz sem os fármacos e aos mesmos processos com a adição dos fármacos), conforme a Figura 30.

**Figura 30** - Inibição da bactéria *V. fischeri*, nas diferentes matrizes sob as melhores condições otimizadas na fotólise UV-C e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  na degradação dos fármacos: Condições iniciais:  $[\text{Fármacos}] = 1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE);  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR) e  $64,0 \text{ mg L}^{-1}$  (ETE).





Fonte: Paniagua, 2018.

Na matriz de água desionizada (Figura 30A) a inibição inicial foi de 1%, chegando a 36 e 77% após 120 min, respectivamente, na fotólise UV-C e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C, não sendo necessário realizar a reposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante todo o período de irradiação. O aumento na taxa de inibição evidencia que durante a degradação dos fármacos, ocorre a formação de subprodutos mais tóxicos do que os compostos-alvos iniciais (GARCÍA-ESPINOZA; MIJAYLOVA-NACHEVA; AVILÉS-FLORES, 2018). Gorenoglu e colaboradores (2018) estudaram a degradação do fármaco Triclosan em água desionizada na concentração de 3600 µg L<sup>-1</sup> pelo processo de fotólise UV-C, obtendo 48% de inibição após 180 min de irradiação.

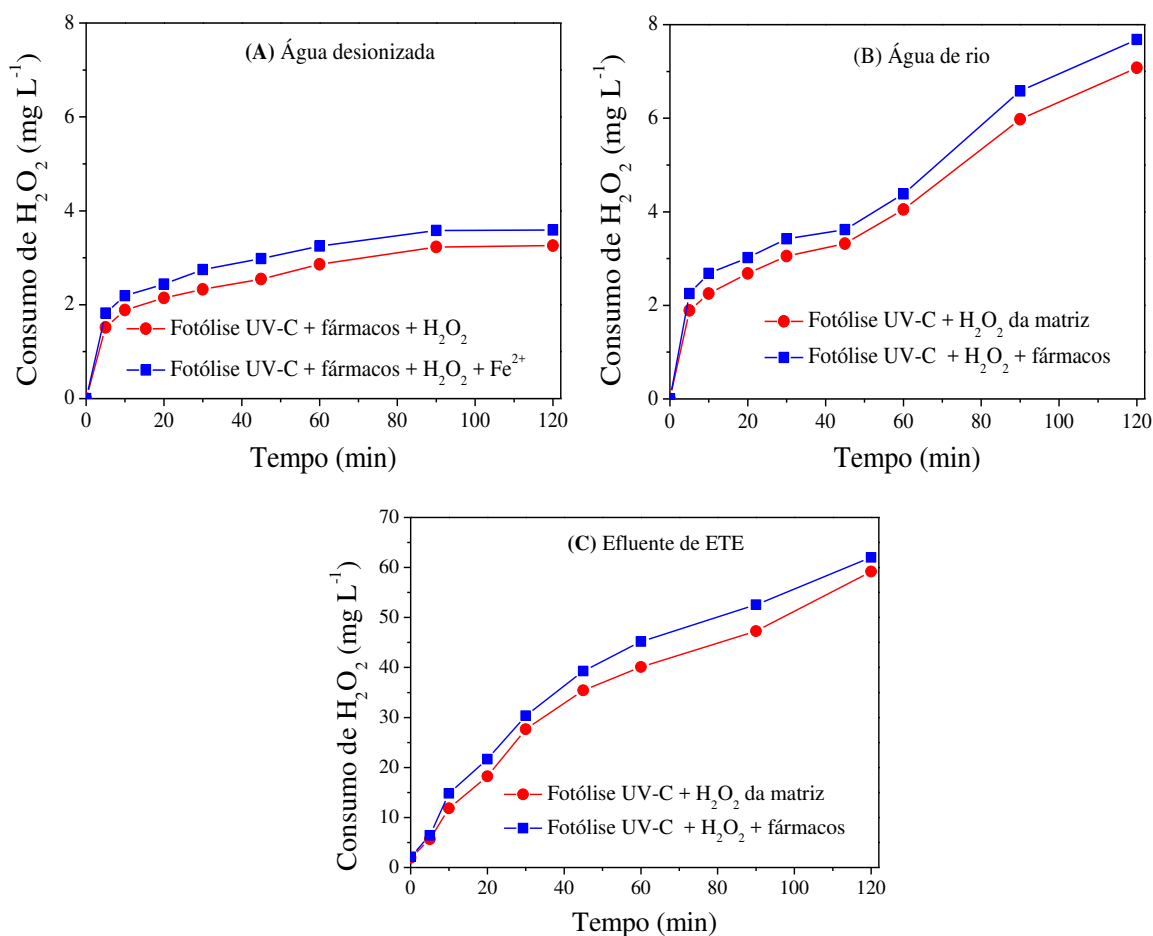
Na matriz de água de rio (Figura 30B) a inibição inicial foi de 6%, chegando a 28% (matriz *in natura*) e 32% (matriz com fármacos) após 120 min de irradiação com o uso da fotólise UV-C isolada. Ao se adicionar 4,0 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a necessidade de realizar uma reposição aos 45 min, atingiu-se uma inibição de 55% (matriz *in natura*) e 62% (matriz com fármacos) após 120 min de irradiação, evidenciando que os subprodutos são mais tóxicos do que os compostos de origem (GAO et al., 2018).

Já a matriz de efluente de ETE *in natura* (Figura 30C), apresentou uma inibição inicial de 24% e de 43% após 120 min de irradiação UV-C. Ao se adicionar 64 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, após 120 min a inibição aumentou para 54%. Após a adição da mistura dos fármacos e irradiação durante 120 min, ocorreu 46% de inibição. Com a adição de 64 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, após 120 min de irradiação, a inibição aumentou para 65%. Sági e colaboradores (2018) estudaram a degradação do sulfametoxazol em efluente de ETE pelo processo de fotólise UV-C, obtendo-se 97% de inibição da bactéria *V. fischeri*, após 4 h de irradiação com a adição de 17 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH 7,5 a uma concentração inicial de 0,1 mmol L<sup>-1</sup> do fármaco.

Vale ressaltar que embora durante a aplicação dos processos de fotólise e fotoperoxidação tenha ocorrido um aumento da toxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri*, estes processos podem ser uma alternativa para a degradação dos contaminantes e, conseqüentemente, atendimento a uma futura legislação em termos de concentração permitida para descarte. Além disso, em matrizes reais, a concentração dos compostos-alvo é bem inferior às utilizadas e, a concentração dos produtos de degradação gerados pode não ser o suficiente para desencadear efeitos agudos na biota aquática. Portanto, a degradação em concentrações reais e utilizando testes de toxicidade em diferentes níveis tróficos são necessários para uma melhor avaliação do comportamento toxicológico.

#### 5.6.4.3 Consumo de $H_2O_2$

**Figura 31** - Perfil do consumo de  $H_2O_2$  no processo  $H_2O_2$ /UV-C durante a degradação dos fármacos: água desionizada (A), água de rio (B) e efluente de ETE (C). Condições iniciais: [Fármacos] =  $1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; [ $H_2O_2$ ] =  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  e pH = 5,8 (água de rio e desionizada) e [ $H_2O_2$ ] =  $64,0 \text{ mg L}^{-1}$  e pH = 7,7 para efluente de ETE.



Fonte: Paniagua, 2018.

Na matriz de água desionizada (Figura 31A) o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumentou gradativamente até 120 min de irradiação, chegando a um consumo de 80% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ao se adicionar  $\text{Fe}^{2+}$ , o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi maior em todos os intervalos e tempo analisados atingindo 90% de consumo em 120 min de reação. Isto pode ser atribuído a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  ocasionando o processo foto-Fenton que gera maior número de radicais hidroxilas (PAIVA et al., 2018; RICARDO et al., 2018).

Em água de rio (Figura 31B), o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  chegou a 71 (matriz *in natura*) e 76,1  $\text{mg L}^{-1}$  em 120 min de irradiação. Onde foi necessário realizar uma única reposição em 45 min de reação para ambos os experimentos com esta matriz.

Na matriz de efluente de ETE (Figura 31C) o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi de 59  $\text{mg L}^{-1}$  (92%) em 120 min de reação. Ao se adicionar a mistura dos fármacos, o consumo de peróxido aumentou para 62  $\text{mg L}^{-1}$  a partir de 120 min de irradiação, não sendo significativo.

Em relação as matrizes de água desionizada e de rio observa-se que para a água de rio houve necessidade de realizar uma reposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  após 45 min de reação, podendo ser atribuído a presença de matéria orgânica e opticamente ativas que competem pelos radicais hidroxilas gerados, gerando um maior consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (AFONSO-OLIVARES; SOSA-FERRERA; SANTANA-RODRIGUEZ, 2017; ZHANG et al., 2017).

Em relação a composição das matrizes, observa-se que em efluente de ETE, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é 16 vezes maior em relação a água desionizada e 8 vezes maior em relação a água de rio, isto pode ser atribuído a maior carga orgânica encontrada em efluente de ETE, necessitando de maior concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para se atingir elevadas eficiências de degradação.

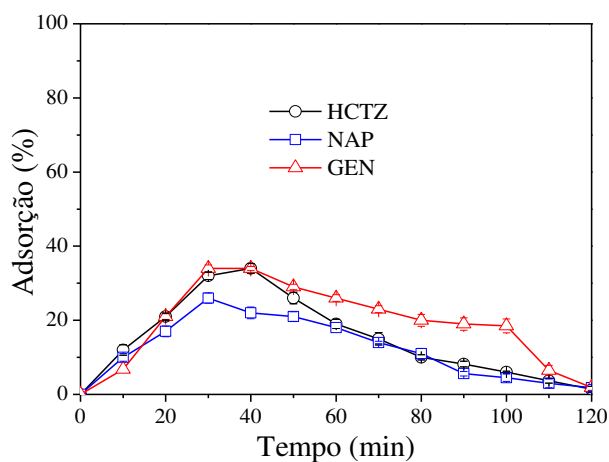
## 5.7 Experimentos de fotocatalise heterogênea com $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$

### 5.7.1 Adsorção dos fármacos em $\text{TiO}_2$

O estudo de adsorção dos fármacos na superfície do catalisador foi realizado com o intuito de se conhecer a contribuição do processo adsorção-dessorção na remoção dos compostos em estudo (CHEN et al., 2017; KOLTISAKIDOU et al., 2017).

Pode ser observado que todos os fármacos são adsorvidos pela superfície do catalisador com maior porcentagem de adsorção até 30 min, mantendo-se constante até 40 min (Figura 32), posteriormente inicia-se o processo de dessorção até 120 min.

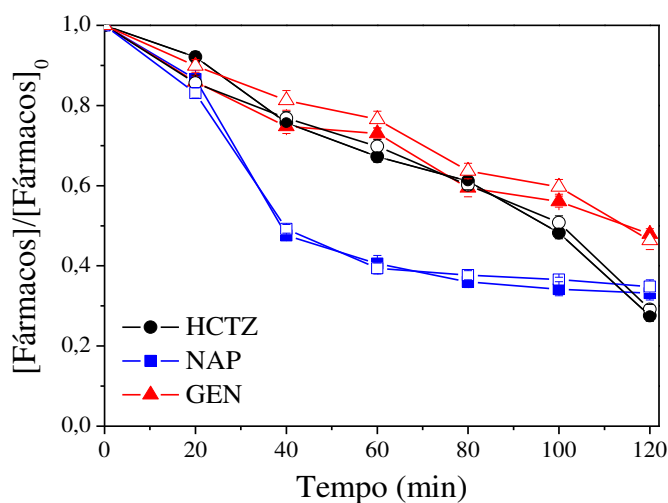
**Figura 32** - Avaliação da adsorção-dessorção dos fármacos na superfície do semiconductor em água de rio. Condição inicial: [Fármacos] =  $1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{TiO}_2] = 80 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 5,8 (natural da solução).



Fonte: Paniagua, 2018.

Com base nestes resultados, antes de se iniciar o processo de fotodegradação seria necessário deixar o conjunto sob agitação magnética por um período de 120 min, para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção, o que para uma aplicação real ficaria inviável. Diante deste contexto, foram feitos dois experimentos, sendo um deles com a solução após etapa do equilíbrio de adsorção-dessorção (120 min) e outro irradiando diretamente a solução após adição de  $\text{TiO}_2$  (Figura 33).

**Figura 33** – Comparação na degradação dos fármacos utilizando soluções sem (símbolos fechados) e com (símbolos abertos) estabelecimento de equilíbrio de adsorção-dessorção. Condição inicial: [Fármacos] =  $1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{TiO}_2] = 80 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 5,8.



Fonte: Paniagua, 2018.

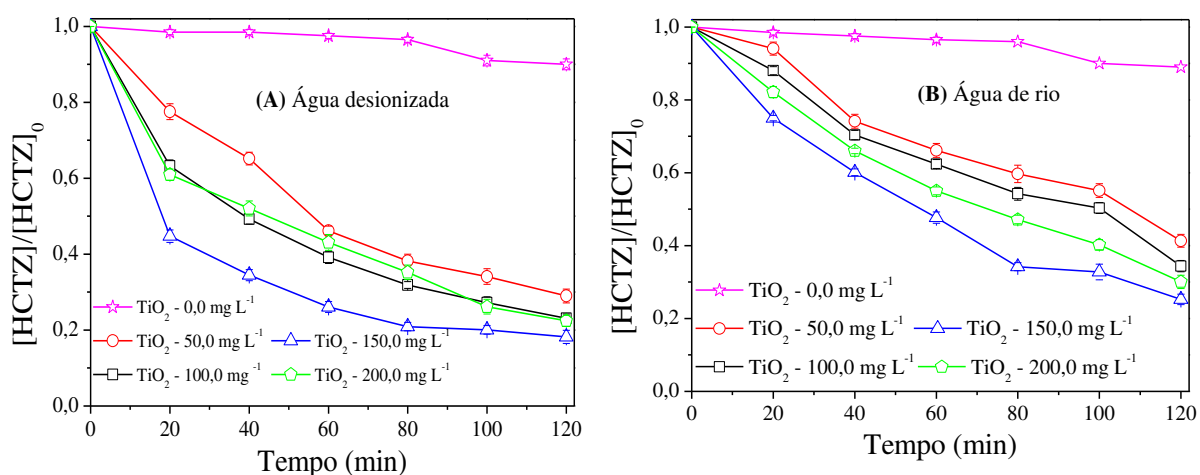
Pela Figura 33, observou-se que não houve diferença significativa na degradação dos fármacos com ou sem o estabelecimento do equilíbrio de adsorção-dessorção, não sendo necessário deixar a amostra sob agitação magnética durante 120 min para atingir o mesmo, o que viabiliza a aplicação deste processo. Sendo assim, os experimentos posteriores serão realizados irradiando a solução logo após a adição e suspensão do  $\text{TiO}_2$ .

### 5.7.2 Influência da concentração de $\text{TiO}_2$ na degradação dos fármacos

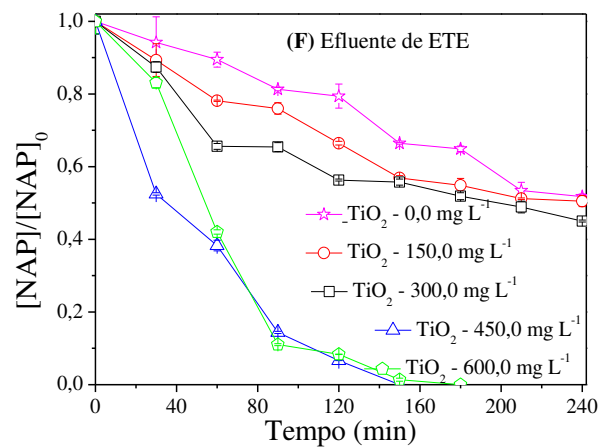
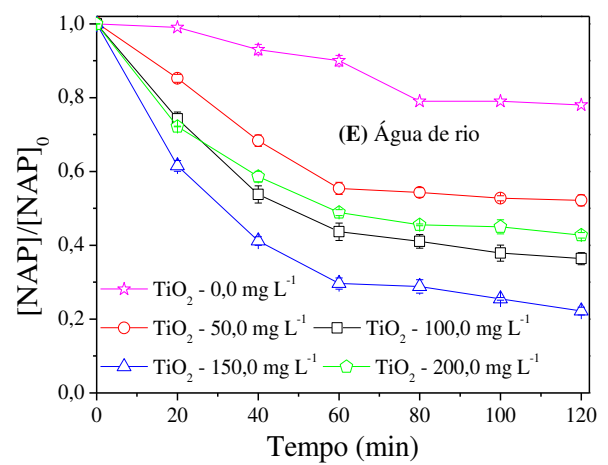
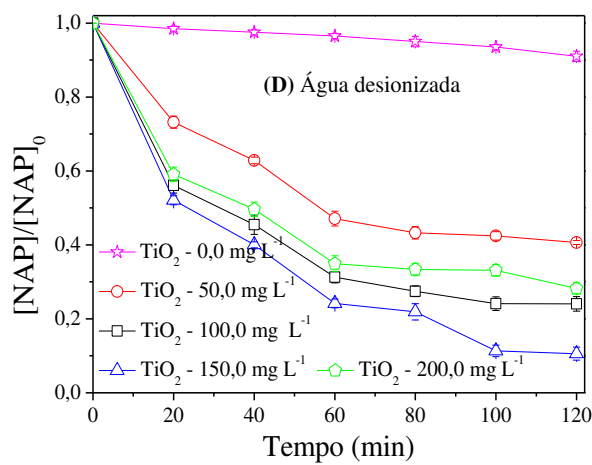
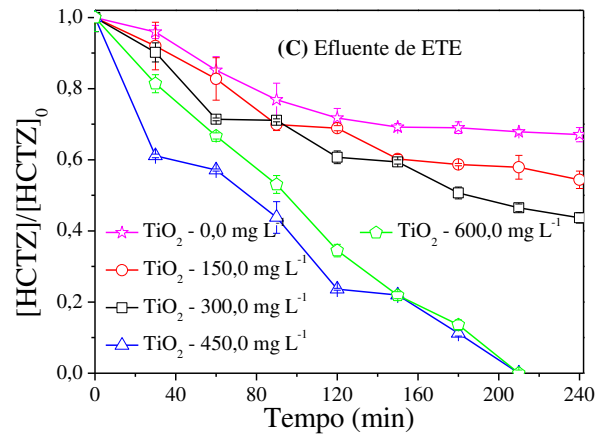
Partindo-se dos experimentos de fotólise realizados para a radiação UV-C apresentados e discutidos na Figura 25 no item 5.6.1 na página 83, verificou-se que a fotólise possui maior influência sob a degradação dos fármacos nos pH 5,8 (AD e AR) e 6,0 (ETE), porém este último foi fixado em 7,7 por ser o pH natural desta matriz.

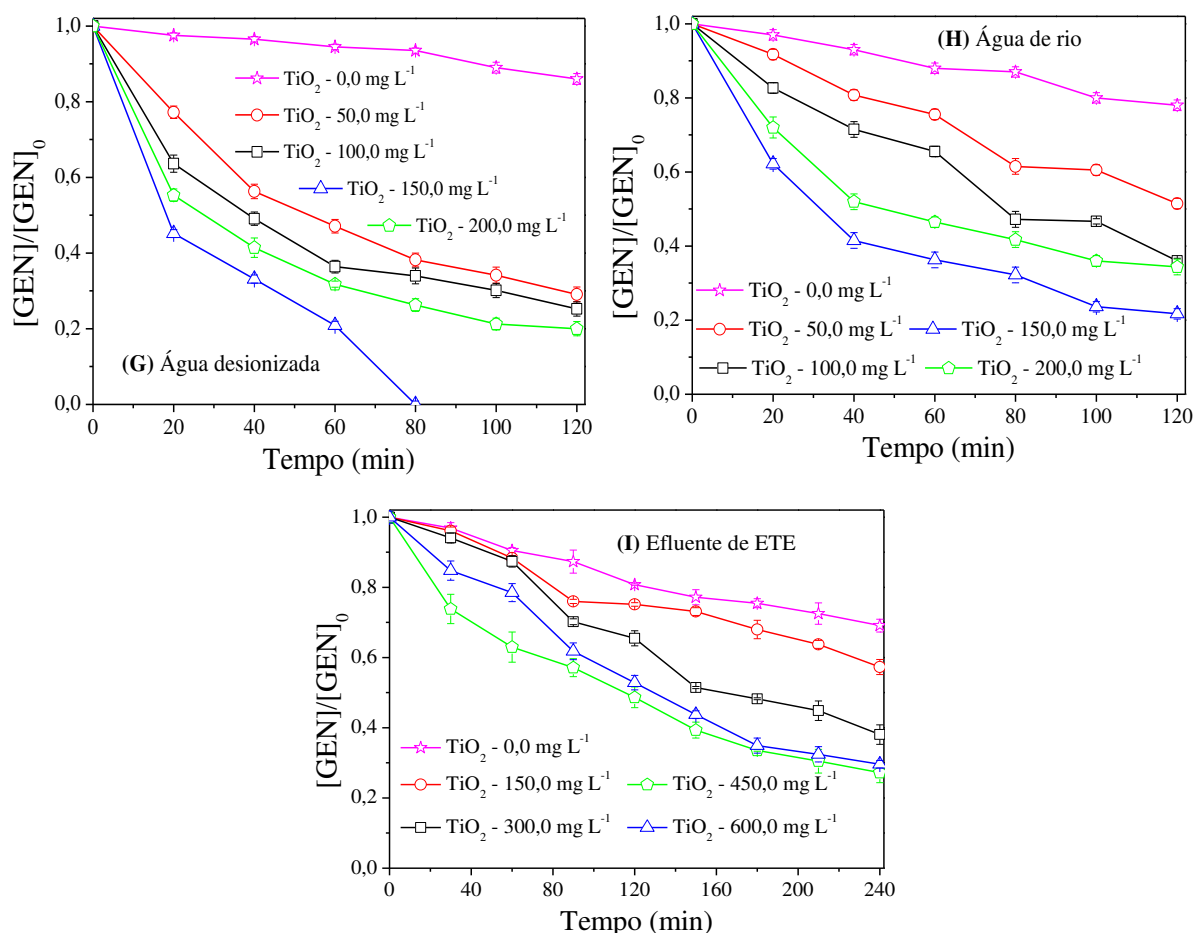
Com o intuito de se avaliar a influência da concentração de  $\text{TiO}_2$  combinado com a radiação UV-A no processo de fotocatalise, foram avaliadas as concentrações de 50, 100, 150 e 200  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ , para as matrizes de AD e AR e 150, 300, 450 e 600  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  para a matriz de efluente de ETE, conforme Figura 34.

**Figura 34** - Influência da concentração de  $\text{TiO}_2$  na degradação dos fármacos: HCTZ (A,B e C); NAP (D, E e F); e GEN (G, H e I). Condições iniciais: [Fármacos] =  $1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; pH 5,8 (AD e AR) e pH 7,7 (ETE).









Fonte: Paniagua, 2018.

Pela Figura 34, observou-se que a adição de TiO<sub>2</sub> proporcionou um aumento na eficiência de degradação dos compostos-alvos, para todas as matrizes avaliadas, em relação fotólise direta (UV-A).

Em água desionizada, após 120 min e pH 5,8 (natural), na presença de 50 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> foi obtida uma eficiência de 71% para a HCTZ (Figura 34A) e GEN (Figura 34G) e 59% para o NAP (Figura 34D). Ao duplicar a concentração do fotocatalisador, ocorreu um aumento para 77, 76 e 75%, respectivamente para HCTZ, NAP e GEN. Com 150 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, alcançou-se 82% (HCTZ), 90% (NAP) e 91% (GEN). Ao se utilizar 200 mg L<sup>-1</sup> do fotocatalisador, observou-se uma diminuição na eficiência de degradação que atingiu 78, 72 e 80%, respectivamente para HCTZ, NAP e GEN, sendo que estas eficiências estão muito próximas as encontradas quando se utilizou 100 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>.

Em água de rio, verificou-se uma diminuição na eficiência de degradação para todos os fármacos e em todas as concentrações de TiO<sub>2</sub> utilizadas em relação a matriz de água desionizada. Para a concentração de 150 mg L<sup>-1</sup> do fotocatalisador, obteve-se 75, 78 e 78%,

respectivamente, para HCTZ (Figura 34B), NAP (Figura 37E) e GEN (Figura 34H) após 120 min de irradiação.

Na matriz de efluente de ETE, em função da maior quantidade de carga orgânica avaliou-se maiores concentrações de  $\text{TiO}_2$ , sendo que a concentração de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  foi estipulada como menor concentração de trabalho, a fim de se comparar posteriormente com a eficiência obtida para as duas matrizes anteriores, onde tal concentração apresentou a melhor eficiência. Para a HCTZ (Figura 34C), foi obtida uma eficiência de degradação de 46% utilizando-se  $150 \text{ mg L}^{-1}$  do fotocatalisador, 56% ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 98% ( $450$  e  $600 \text{ mg L}^{-1}$ ) em 240 min de irradiação; o NAP (Figura 37F) obteve-se 49% ( $150 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 55% ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ), nas concentrações de  $450$  e  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  alcançou-se eficiência de degradação abaixo do LD para o NAP; para o GEN (Figura 37I) foi obtido 43% ( $150 \text{ mg L}^{-1}$ ), 62% ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ), 73% ( $450 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 70% ( $600 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Em relação a composição da matriz, observou-se uma diminuição na eficiência de degradação em função da maior complexidade da matriz que possui maior quantidade de matéria orgânica e ânions, que competem pelos radicais hidroxilas, diminuindo sua disponibilidade e conseqüentemente afetando sua eficiência na degradação dos compostos alvos (RIDRUEJO et al., 2017; ZHOU et al., 2015).

Com relação à concentração do  $\text{TiO}_2$ , observou-se que a eficiência de degradação dos compostos-alvos ocorre até uma determinada concentração do fotocatalisador, apresentando redução na eficiência em concentrações mais elevadas, isto pode ser atribuído a: (i) redução da quantidade de fotoenergia que é transferida ao meio em função da maior turbidez conferida pelas partículas do catalisador que possui um efeito inibidor sobre a penetração da luz, em função da diminuição da quantidade de fótons que serão efetivamente transferidos (ABDEL- WAHAB et al., 2017; GOGATE; PANDIT, 2004; KOLTISAKIDOU et al., 2017); e (ii) pode haver agregação das partículas do catalisador em suspensão, diminuindo a área superficial que contém os sítios ativos (JÚNIOR et al., 2017; THAKUR; CHAUDHARY; SINGH, 2017).

A fim de se reforçar a escolha da melhor concentração de  $\text{TiO}_2$  para as matrizes em estudo, foi determinado a constante cinética, o coeficiente de correlação e o tempo de meia-vida como parâmetros cinéticos.

A constante cinética foi determinada para os fármacos nas diferentes matrizes, sendo obtidos maiores valores para HCTZ de 0,26, 0,23 e 0,13; para o NAP 0,37, 0,23 e 0,18; e para o GEN 0,39, 0,24 e 0,16, respectivamente, para AD, AR e efluente de ETE.

O coeficiente de correlação foi determinado, obtendo-se os valores 0,90, 0,99 e 0,96 para a HCTZ; 0,97, 0,99 e 0,90 para o NAP e 0,96, 0,94 e 0,98 para o GEN para as matrizes AD, AR e efluente de ETE, respectivamente.

O tempo de meia-vida foi calculado para os fármacos em estudo, obtendo-se 2,7, 3,0 e 5,3 min para HCTZ, 1,9, 3,0 e 3,9 min para o NAP e 1,8, 2,9 e 4,3 min para o GEN, respectivamente, para AD, AR e efluente de ETE. Observou-se que, os tempos de meia-vida da AD e AR são ligeiramente diferentes, porém ao se comparar a AR e o efluente de ETE a diferença de tempo aumenta para HCTZ (3 vezes), NAP (2 vezes) e o GEN (2 vezes) utilizando-se a mesma concentração de  $\text{TiO}_2$  em relação a AR, conforme Tabela 20.

**Tabela 20** - Dados de cinética referente a otimização da concentração do fotocalisador no processo  $\text{TiO}_2$ -UV-A para água desionizada, rio e efluente de ETE.

Fármaco	Matriz	[ $\text{TiO}_2$ ] ( $\text{mg L}^{-1}$ )	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)
HCTZ	AD	0	0,017	0,90	40,8
		50	0,21	0,98	3,3
		100	0,23	0,96	3,0
		150	0,26	0,90	2,7
		200	0,24	0,98	2,9
	AR	0	0,019	0,88	36,5
		50	0,14	0,97	4,9
		100	0,16	0,97	4,2
		150	0,23	0,99	3,0
		200	0,19	0,99	3,6
	ETE	0	0,0053	0,90	130,0
		150	0,048	0,95	14,4
		300	0,078	0,95	8,9
		450	0,13	0,96	5,3
		600	0,31	0,97	2,2
NAP	AD	0	0,049	0,92	14,2
		50	0,15	0,90	4,6
		100	0,23	0,90	3,0
		150	0,37	0,97	1,9
		200	0,19	0,93	3,6
	AR	0	0,019	0,88	36,5
		50	0,11	0,85	6,3
		100	0,17	0,97	4,3
		150	0,23	0,99	3,0
		200	0,19	0,89	3,7
	ETE	0	0,0086	0,95	80,6
		150	0,098	0,98	7,1
		300	0,12	0,92	5,8
		450	0,18	0,90	3,9

Continuação da Tabela 20

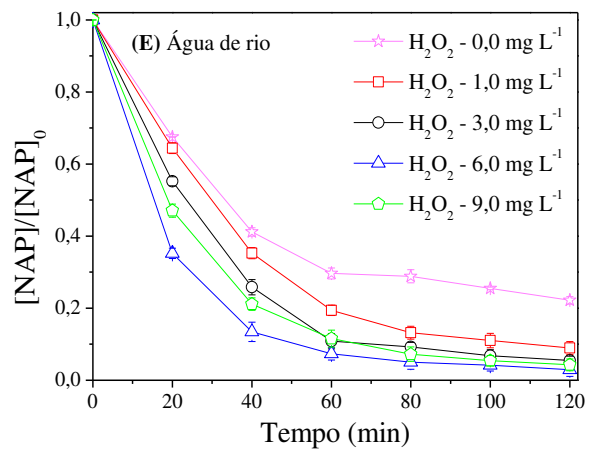
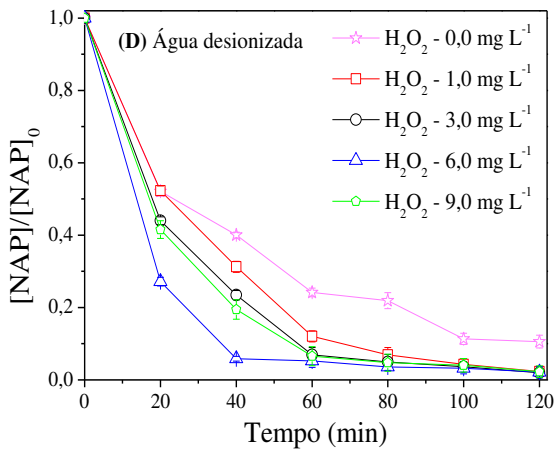
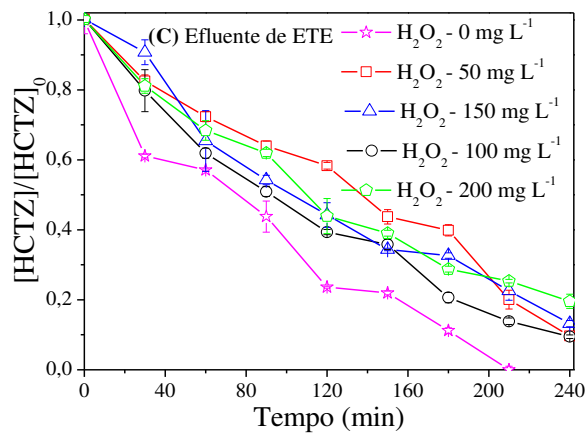
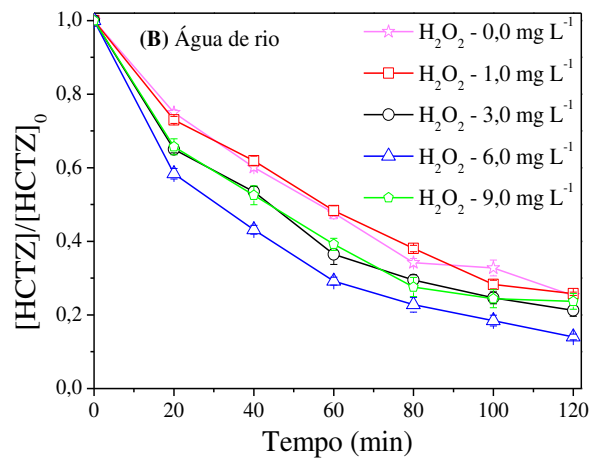
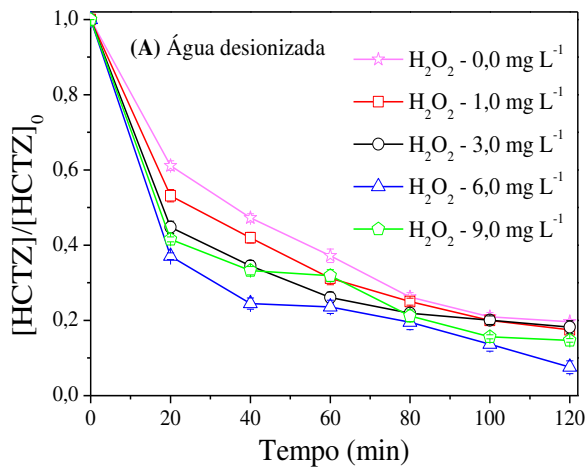
Fármaco	Matriz	[TiO <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min)
NAP	ETE	600	0,15	0,93	4,6
GEN	AD	0	0,023	0,93	30,1
		50	0,20	0,98	3,4
		100	0,21	0,93	3,2
		150	0,39	0,96	1,8
		200	0,26	0,93	2,7
	AR	0	0,020	0,98	34,7
		50	0,11	0,97	6,0
		100	0,17	0,98	4,2
		150	0,24	0,94	2,9
		200	0,17	0,92	4,0
	ETE	0	0,012	0,99	57,8
		150	0,067	0,97	10,3
		300	0,13	0,96	5,3
		450	0,16	0,98	4,3
		600	0,16	0,99	4,3

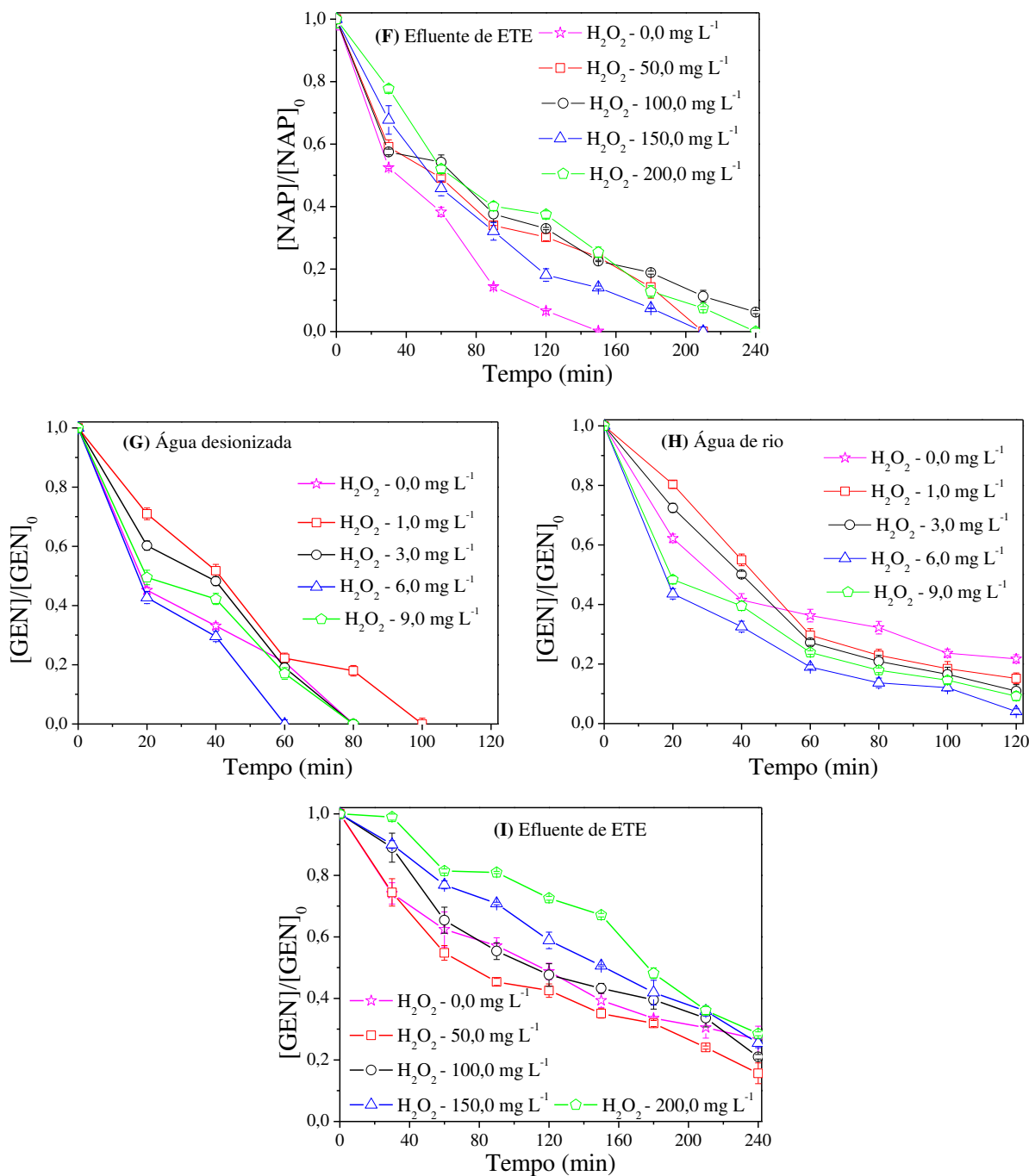
Fonte: Paniagua, 2018.

### 5.7.3 Influência da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinado com TiO<sub>2</sub> na degradação dos fármacos

O uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinado com o processo TiO<sub>2</sub>/UV-A, pode resultar em uma melhor eficiência de degradação em relação ao uso isolado do fotocatalisador. Para tanto, avaliou-se a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,0; 3,0; 6,0 e 9,0 mg L<sup>-1</sup>) para AD e AR e (50, 100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>) para efluente de ETE, conforme a Figura 35.

**Figura 35** - Influência da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no processo TiO<sub>2</sub>/UV-A durante a degradação dos fármacos: HCTZ (A, B e C), NAP (D, E e F) e GEN (G, H e I). Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; [TiO<sub>2</sub>] = 150 (AD e AR) e 450 mg L<sup>-1</sup> (ETE); pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (ETE).





Fonte: Paniagua, 2018.

Pela Figura 35, observou-se que a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocasionou uma maior eficiência de degradação em relação ao processo TiO<sub>2</sub>/UV-A, para todos os fármacos nas matrizes de AD e AR.

Em água desionizada, a adição de 1,0 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou melhor resultado somente para o NAP (Figura 35D) ao reduzir o tempo de 240 min (TiO<sub>2</sub>/UV-A) para 60 min para se obter a mesma eficiência de degradação. Ao triplicar a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, houve melhor resultado somente para o GEN (Figura 35G) reduzindo o intervalo de tempo de 100

para 80 min para se atingir a mesma eficiência em relação a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ao se utilizar  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  de peróxido, ocorre aumento na eficiência de degradação para todos os fármacos, sendo de 82% (HCTZ) é alcançada em 80 min de reação; o NAP atingiu 95% em 40 min; o GEN atingiu 91% em apenas 60 min,

Em água de rio observou-se para o NAP (Figura 35E) aumento na eficiência de degradação, obtendo-se 78% em 60 e 40 min, respectivamente, nas concentrações de  $1,0$  e  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O GEN (Figura 35I), apresentou aumento na eficiência de degradação ao se adicionar o  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas concentrações mencionadas anteriormente, sendo possível atingir a eficiência de 78% em 80 e 60 min, respectivamente. Com a adição de  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a HCTZ apresentou a mesma eficiência em 80 min; o NAP aumentou para 87% e o GEN um ligeiro aumento (82%) em 60 min.

Para as matrizes de AD e AR observou-se que o uso de  $9,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocasionou uma diminuição na eficiência de degradação para os fármacos em estudo, podendo ser atribuído ao fato de que o uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em altas concentrações pode reduzir a eficiência do processo, uma vez que poderá ser adsorvido sobre o fotocatalisador modificando sua superfície e levando-o a diminuição de sua atividade catalítica (LEDAKOWICZ; GONERA, 1999; NOSAKA; NOSAKA, 2017).

Em efluente de ETE, observou-se que a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ocasionou antagonismo no processo de degradação, diminuindo a eficiência em relação ao uso isolado do fotocatalisador nas concentrações de 50, 100, 150 e  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de peróxido para a HCTZ e o NAP. Isto pode ser atribuído a capacidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$  se adsorver sobre a superfície do fotocatalisador, diminuindo o número de hidroxilas disponíveis na superfície do  $\text{TiO}_2$  e da eficiência fotonica produzida na superfície do fotocatalisador, implicando em menor eficiência de degradação (EGERTON; PURNAMA, 2014; Y, NOSAKA; A, NOSAKA, 2017; SAHEL et al., 2016).

A fim de se confirmar a otimização realizada para a influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ , para ambas as matrizes, foi determinado alguns parâmetros cinéticos.

A constante cinética foi determinada para os fármacos nas diferentes matrizes, sendo obtido o valor de 0,36, 0,67 e 0,52, respectivamente para HCTZ, NAP e GEN em água desionizada utilizando-se  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em água de rio, obteve-se a melhor condição na mesma concentração de peróxido utilizada para água de rio, sendo determinado 0,32, 0,57 e 0,47 para HCTZ, NAP e GEN, respectivamente. Na matriz de efluente de ETE, foi obtido 0,34 (HCTZ), 0,36 (NAP) e 0,16 (GEN) na ausência de peróxido. O coeficiente de correlação foi determinado, obtendo-se os valores 0,91, 0,98 e 0,97 para a HCTZ; 0,94, 0,92 e 0,93 para



o NAP; 0,95, 0,96 e 0,98 para o GEN, respectivamente, para AD, AR e efluente de ETE. Sendo que os coeficientes determinados na matriz de efluente de ETE foram determinados na ausência de  $H_2O_2$ .

O tempo de meia-vida foi calculado para os fármacos em estudo, obtendo-se 1,9; 2,2 e 3,5 min para HCTZ, 1,0; 1,2 e 1,9 min para o NAP; 1,3 1,5 e 4,3 min para o GEN, respectivamente, para AD, AR e efluente de ETE. Observou-se que, os tempos de meia-vida da AD e AR são ligeiramente diferentes, porém ao se comparar a AR e o efluente de ETE a diferença de tempo aumenta para HCTZ (2 vezes), NAP (1,5 vezes) e o GEN (3 vezes) utilizando-se uma concentração três vezes maior de  $TiO_2$  para ETE em relação a AR, conforme Tabela 21.

**Tabela 21** - Dados de cinética referente a otimização da concentração de  $H_2O_2$  no processo  $TiO_2/UV-A$  para água desionizada, rio e efluente de ETE.

Fármaco	Matriz	$[H_2O_2]$ ( $mg L^{-1}$ )	k ( $min^{-1}$ )	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)
HCTZ	AD	0	0,27	0,98	2,6
		1	0,27	0,94	2,6
		3	0,30	0,90	2,3
		6	0,36	0,91	1,9
		9	0,29	0,90	2,4
	AR	0	0,23	0,98	3,1
		1	0,23	0,99	3,1
		3	0,26	0,97	2,7
		6	0,32	0,98	2,2
		9	0,25	0,95	2,8
	ETE	0	0,34	0,96	2,0
		50	0,15	0,86	4,6
		100	0,29	0,97	2,4
		150	0,24	0,97	2,9
		200	0,20	0,99	3,5
NAP	AD	0	0,37	0,96	1,9
		1	0,54	0,99	1,3
		3	0,59	0,96	1,2
		6	0,67	0,94	1,0
		9	0,63	0,96	1,1
	AR	0	0,25	0,90	2,8
		1	0,42	0,96	1,7
		3	0,50	0,94	1,4
		6	0,57	0,92	1,2
		9	0,54	0,96	1,3
	ETE	0	0,36	0,93	1,9
		50	0,29	0,97	2,4
		100	0,26	0,97	2,7

Continuação da Tabela 21

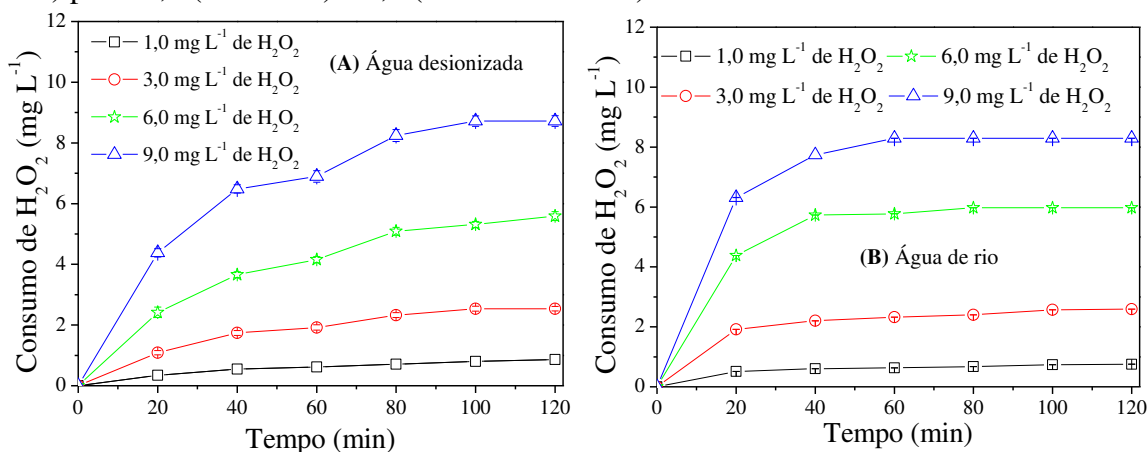
Fármaco	Matriz	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min)
NAP	ETE	150	0,26	0,90	2,7
		200	0,25	0,95	2,8
GEN	AD	0	0,39	0,96	1,8
		1	0,43	0,96	1,6
		3	0,43	0,94	1,6
		6	0,52	0,95	1,3
		9	0,39	0,96	1,8
	AR	0	0,27	0,97	2,6
		1	0,33	0,98	2,1
		3	0,36	0,99	1,9
		6	0,47	0,96	1,5
		9	0,37	0,97	1,8
	ETE	0	0,16	0,99	4,3
		50	0,20	0,97	3,5
		100	0,17	0,96	4,1
		150	0,16	0,98	4,3
200		0,15	0,91	4,6	

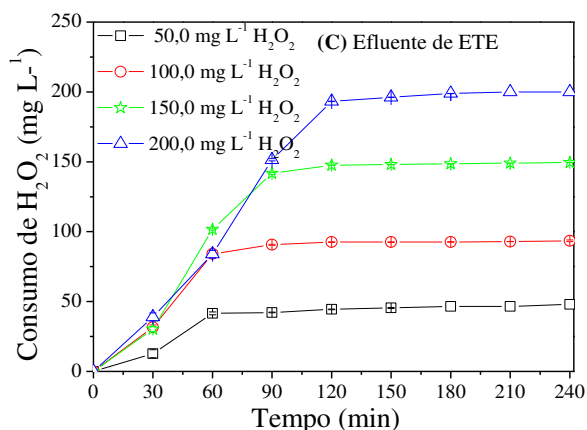
Fonte: Paniagua, 2018.

#### 5.7.4 Consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi monitorado durante o estudo da influência da [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] no processo TiO<sub>2</sub>/UV-A, uma vez que o consumo é máximo a partir de uma determinada concentração. Para tanto, avaliou-se a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,0; 3,0; 6,0 e 9,0 mg L<sup>-1</sup>) em AD e AR e (50, 100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>) para ETE na degradação da mistura dos fármacos (Figura 36).

**Figura 36** – Perfil do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo TiO<sub>2</sub>/UV-A durante a degradação dos fármacos: (A) água desionizada, (B) água de rio e (C) efluente de ETE. Condições iniciais: [Fármacos] = 1,80 μmol L<sup>-1</sup>; [TiO<sub>2</sub>] = 150,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR) e 450,0 mg L<sup>-1</sup> (Efluente de ETE) pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (Efluente de ETE).





Fonte: Paniagua, 2018.

A Figura 36, evidencia o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para as três matrizes avaliadas no presente trabalho. Para a água desionizada (Figura 36A), foram avaliados as quatro concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mencionadas anteriormente, sendo obtido 75, 86, 99 e 92% de consumo de peróxido, respectivamente, em 120 min.

Para a água de rio (Figura 36B), avaliaram-se as mesmas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em relação à água desionizada, sendo obtido, 87, 85, 93 e 97% de consumo, respectivamente, no mesmo intervalo de tempo.

Na matriz de efluente de ETE (Figura 36C), obteve-se um consumo de 93 e 96%, respectivamente, para 50 e 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para as concentrações de 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>, o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> chegou a valores abaixo do LD da curva de calibração.

Para todas as matrizes avaliadas, observou-se que o consumo de peróxido atinge um máximo em determinada concentração, sendo de 6,0 mg L<sup>-1</sup> (AD e AR) e 150 mg L<sup>-1</sup> (efluente de ETE). Esta diminuição no consumo ao se elevar a concentração, está associada a existência de reações paralelas ineficientes que levam o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a atuar como um sequestrador de radicais hidroxilas, diminuindo a eficiência de degradação do composto-alvo (AFONSO-OLIVARES et al., 2016; ZHANG et al., 2017).

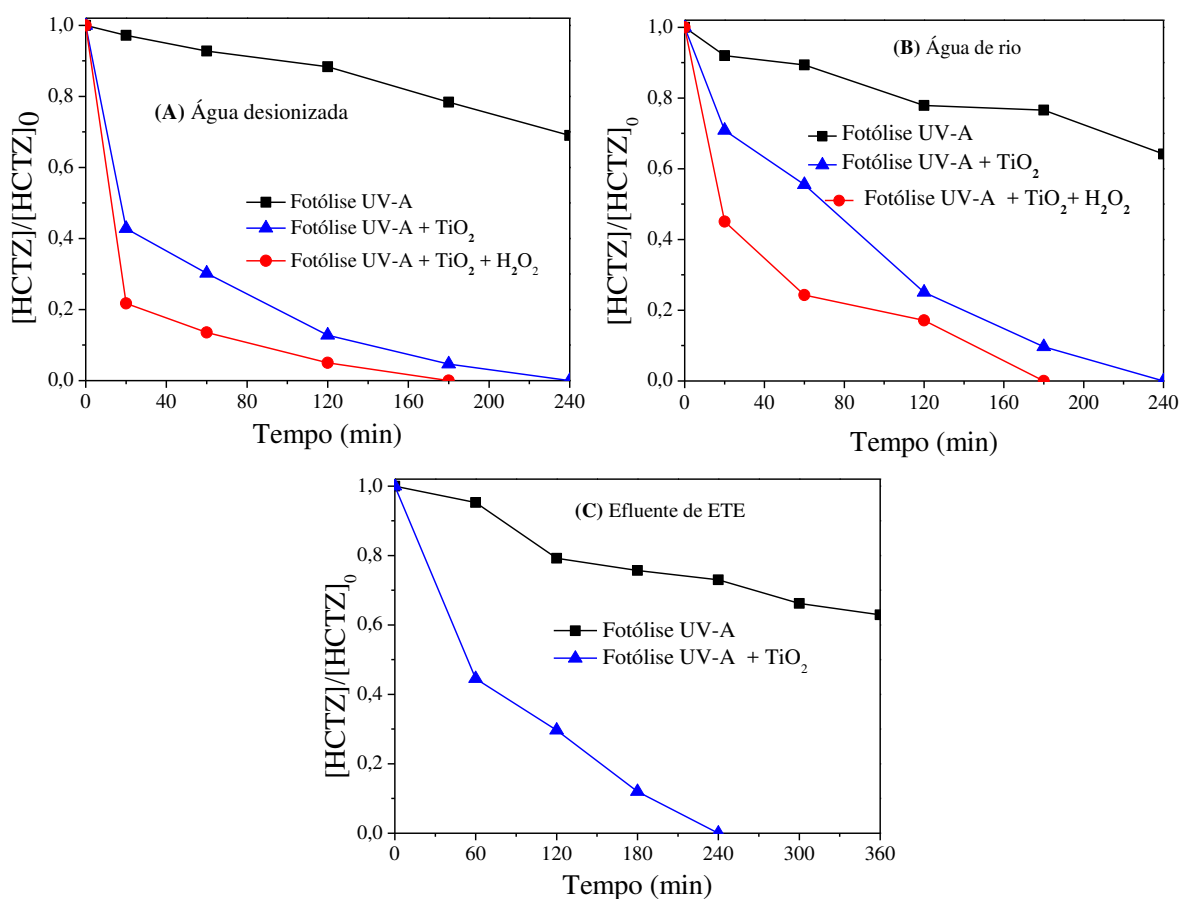
### 5.7.5 Aplicação da melhor condição de TiO<sub>2</sub>/UV-A – Radiação artificial

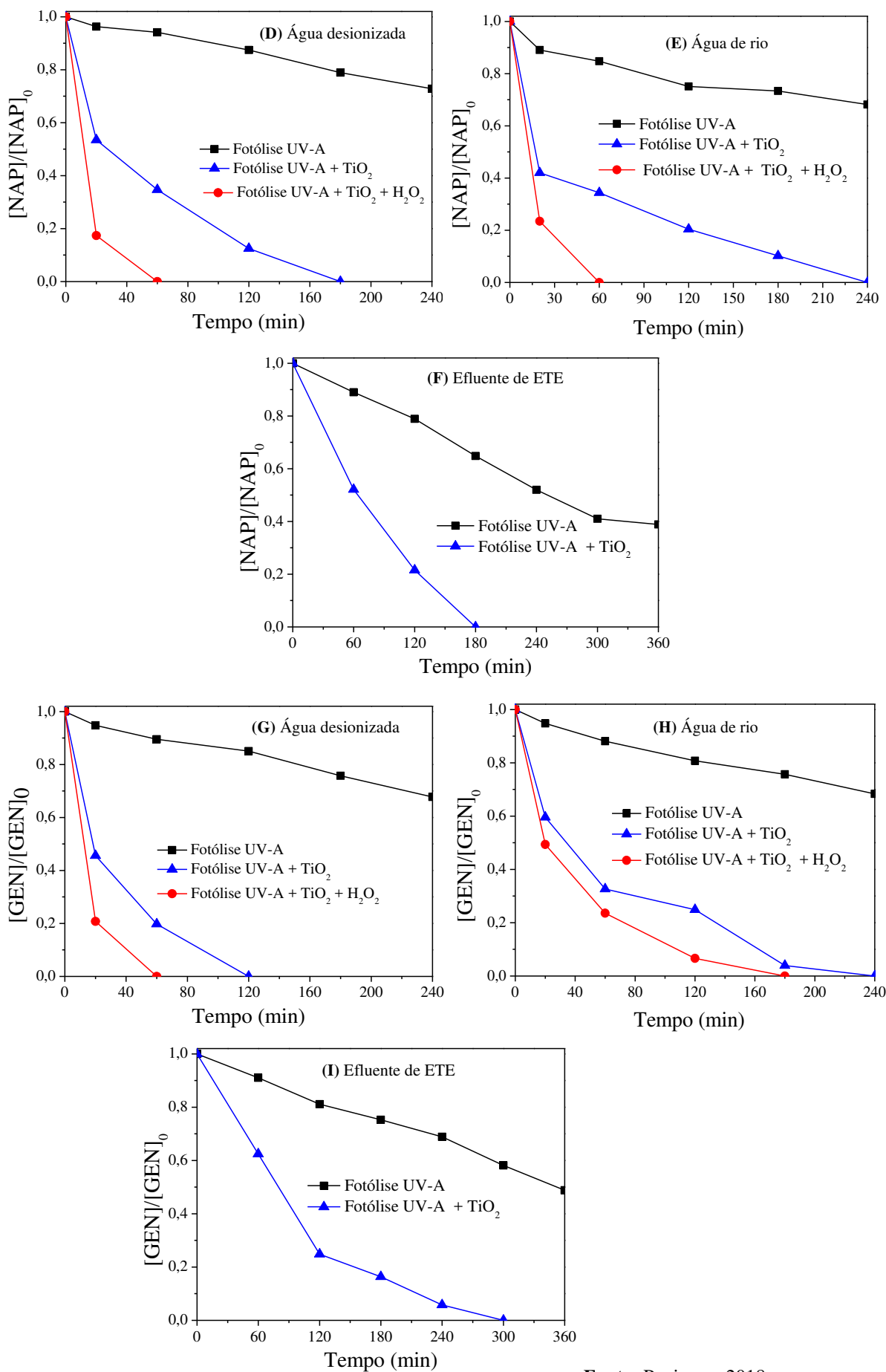
Após determinar as melhores condições experimentais para os processos de fotólise UV-A e fotocatalise heterogênea com adição de peróxido (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-A), realizou-se um conjunto de experimentos com o objetivo de se verificar a reprodutibilidade dos resultados, bem como avaliar o comportamento das melhores condições otimizadas em um intervalo de

tempo maior. Além disso, a partir de tais experimentos avaliou-se também a quantidade de carbono orgânico dissolvido e a toxicidade para a bactéria *V. fischeri*.

Para avaliar a eficiência de degradação, dobrou-se o tempo em relação ao utilizado nos experimentos de otimização para as matrizes de água desionizada e de rio, conforme apresentado e discutido na Figura 34. Já a matriz de efluente de ETE, foi avaliada durante 240 min (Figura 34), sendo estendido o tempo de irradiação para 360 min nas melhores condições otimizadas anteriormente, obtendo-se o perfil de degradação conforme apresentado na Figura 37.

**Figura 37** - Perfil de degradação obtido nas melhores condições otimizadas na fotólise UV-A e  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  na degradação dos fármacos: HCTZ (A, B e C), NAP (D, E e F) e GEN (G, H e I). Condições iniciais:  $[\text{Fármacos}] = 1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$  (AD);  $\text{pH} = 5,8$  (AD e AR) e  $7,7$  (efluente de ETE);  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR);  $[\text{TiO}_2] = 150,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR) e  $450,0 \text{ mg L}^{-1}$  (efluente de ETE).





Fonte: Paniagua, 2018.

Na matriz de água desionizada, a fotólise UV-A proporcionou uma eficiência de degradação de 31, 27 e 32%, respectivamente para HCTZ, NAP e GEN após 240 min. Adicionando-se o  $\text{TiO}_2$  verificou-se um sinergismo com a fotólise UV-A, levando a uma eficiência de degradação abaixo do LD, obtido pelo método visual, de cada fármaco (HCTZ e NAP) em 180 min e do GEN em 120 min de reação. Combinando-se o processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , observa-se tanto um aumento na eficiência de degradação quanto a redução no tempo de reação em relação a fotocatalise heterogênea, obtendo-se uma degradação de 95% (HCTZ) em 120 min e total (NAP e GEN) em 60 min de reação, onde realizou-se reposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a cada 15 min de reação, resultando em um consumo final de  $76,1 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Este aumento no consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser atribuído a adsorção dos radicais hidroxilas na superfície do catalisador, conforme já apresentado e discutido pela Figura 35 no item 5.7.3 na página 108 e relatado nos trabalhos de Lofrano e colaboradores (2018) e Sági e colaboradores (2018).

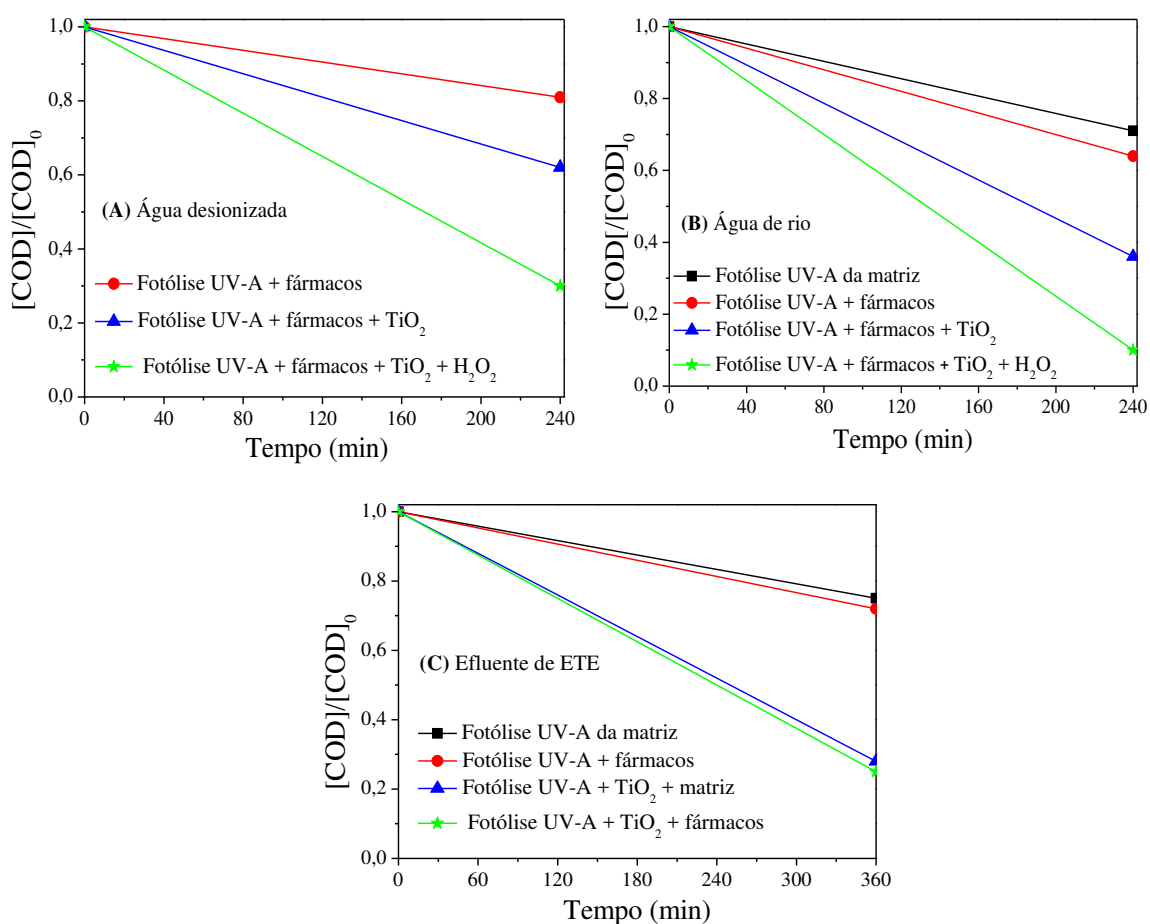
Na matriz de água de rio, observou-se que a fotólise UV-A apresentou uma eficiência chegando a 26% (HCTZ) , 32% (NAP e GEN) em 240 min de irradiação. Aplicando-se o processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ , a eficiência de degradação foi total para todos os fármacos em 240 min. Ao se adicionar  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ , observou-se uma diminuição no tempo de irradiação para todos os fármacos, apresentando uma eficiência de abaixo do LD obtido para todos os fármacos no intervalo de tempo de 60 min (NAP) e 180 min (HCTZ e GEN) de reação, destaca-se que a reposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi realizada - em média - a cada 15 min resultando em um consumo final de  $102,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Isto pode ser atribuído a presença de substância húmicas que competem tanto pelos radicais hidroxilas gerados, quanto pela saturação dos sítios de adsorção na superfície do fotocatalisador conforme já apresentado e discutido pela Figura 34 e nos trabalhos de Ledakowicz e Gonera (1999) e Nosaka e Nosaka (2017).

No efluente de ETE ao se aumentar o tempo de radiação para 360 min, a fotólise UV-A aumenta a eficiência de degradação para 37% (HCTZ), 61% (NAP) e 51% (GEN). Aplicando-se o processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  , observou-se um aumento na eficiência de degradação em relação ao uso da fotólise isolada, levando a degradação de todos os fármacos, a valores abaixo do LD obtido pelo méto visual em 300 min de irradiação. Não se avaliou a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , uma vez aumentou a eficiência de degradação conforme já apresentado e discutido pela Figura 35 e pelos trabalhos de Egerton e Purnama (2014), Nosaka e Nosaka (2017) e Sahel e colaboradores (2016).

### 5.7.5.1 Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A fim de se verificar a eficiência de mineralização dos compostos - alvos, garantindo não só sua degradação, mas também a sua conversão a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (RUEDA-MÁRQUEZ et al., 2016; SILVA et al., 2018) realizou-se a determinação de COD em todas as matrizes avaliadas nas melhores condições otimizadas anteriormente, conforme apresentado na Figura 38.

**Figura 38** - Concentração de COD nas melhores condições otimizadas na fotólise UV-A e  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  na degradação dos fármacos: Condições iniciais:  $[\text{Fármacos}] = 1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 5,8$  (AD e AR) e  $7,7$  (efluente de ETE);  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR);  $[\text{TiO}_2] = 150,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR) e  $450,0 \text{ mg L}^{-1}$  (efluente de ETE)



Fonte: Paniagua, 2018.

Na matriz de água desionizada (Figura 38A) a fotólise UV-A proporcionou 19% de mineralização, aumentando para 38% ao se aplicar o processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  e atingindo 65% adicionando-se  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (com reposição a cada 20 min) até 240 min de reação, resultando em um consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $76,1 \text{ mg L}^{-1}$ . An e colaboradores (2015), obtiveram

uma degradação total e 80% de mineralização do fármaco aciclovir ( $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), ao se utilizar  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  em pH 6,37. No trabalho de Rayaroth, Aravind e Aravindakumar (2018), foi obtido 75% de mineralização do fármaco lidocaína ( $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) em água desionizada utilizando-se  $250 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  em pH 5,5, obtendo-se 75% de mineralização após 360 min de irradiação.

Na matriz de água de rio (Figura 38B), a radiação UV-A aplicada na matriz sem a adição dos fármacos atingiu 29% de mineralização, aplicando-se o processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  a mineralização aumentou para 60%. Com a adição dos fármacos a matriz, a fotólise ocasionou uma mineralização de 36%. Combinando o processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) a mineralização chegou a 85%. Reforça-se que foi realizada a reposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a cada 15 min, chegando a um consumo total de  $102 \text{ mg L}^{-1}$ .

Em efluente de ETE (Figura 38C), a radiação UV-A aplicada na matriz sem a presença dos fármacos levou a uma mineralização de 25%. Ao se adicionar  $450 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  a mineralização chega a 72%. Com a adição dos fármacos a matriz, a fotólise UV-A sofre um ligeiro aumento (28%) e ao se adicionar  $450 \text{ mg L}^{-1}$  do fotocatalisador, a mineralização atingiu 75%.

Em relação a composição das matrizes, observa-se que o aumento da complexidade ocasionou a diminuição da mineralização dos compostos-alvos, conforme apresentado e discutido na Figura 34 e no estudo de Matafonova e Batoev (2018).

A água de rio apresenta uma mineralização dos compostos-alvos inferior a água desionizada, podendo ser atribuído a presença de matéria orgânica que saturam os sítios de adsorção presentes no  $\text{TiO}_2$  e competem pelos radicais hidroxilas, diminuindo assim a mineralização dos compostos-alvos (DUTA; ANDRONIC; ENESCA, 2018; SAGI et al., 2018;).

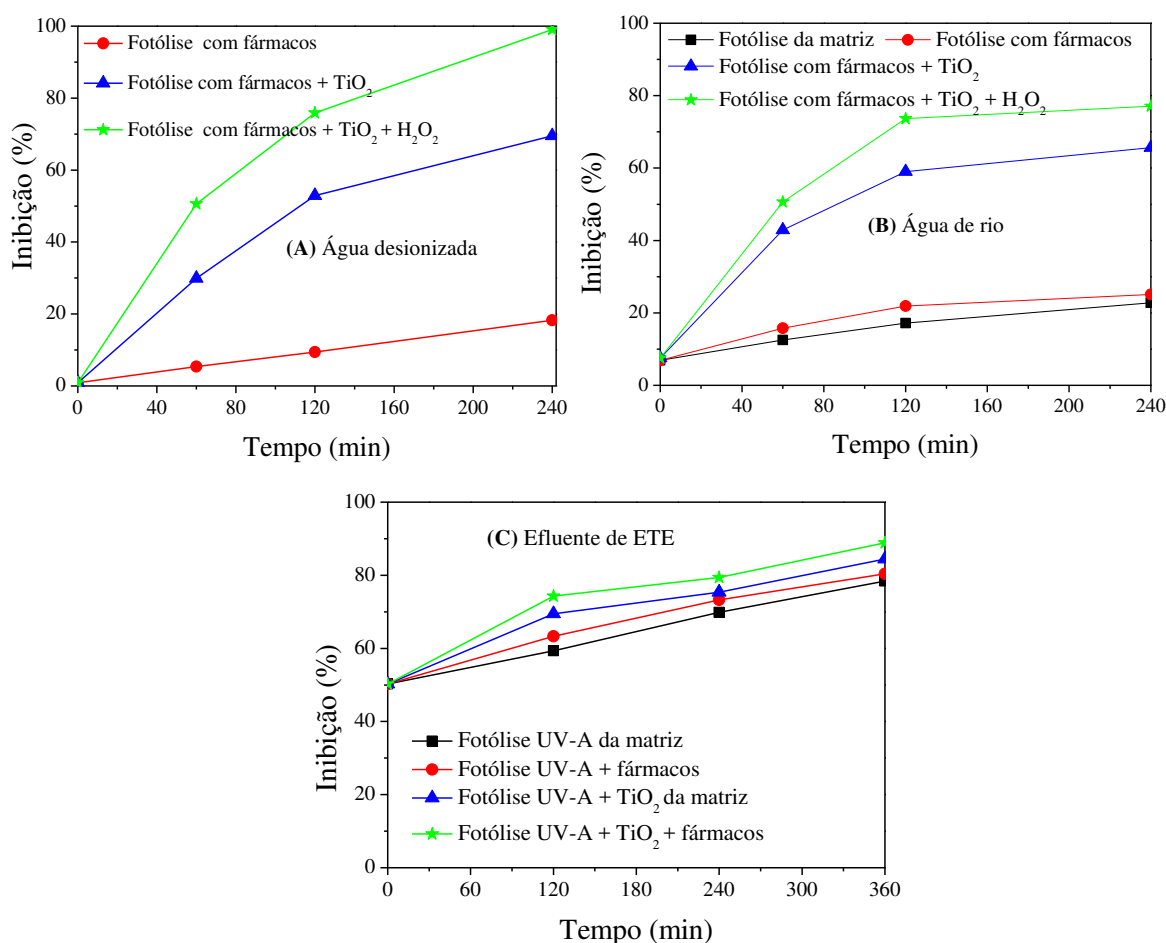
Na matriz de efluente de ETE, observa-se que a adição de  $\text{TiO}_2$  não aumenta bruscamente a mineralização, conforme observado para as outras duas matrizes. Isto pode ser atribuído a enorme quantidade de matéria orgânica que associada a grande quantidade de  $\text{TiO}_2$  ( $450 \text{ mg L}^{-1}$ ) dificulta a penetração da radiação UV-A na amostra em função da enorme turbidez gerada. Além disso, a matéria orgânica satura os sítios de adsorção presentes no  $\text{TiO}_2$ , diminuindo a geração de radicais hidroxilas que reagem com a matéria orgânica. Observa-se ainda que a mineralização obtida para os compostos-alvos é a menor em relação as matrizes avaliadas, conforme discutido anteriormente (DUTA; ANDRONIC; ENESCA, 2018; KITSIOU et al., 2018).



### 5.7.5.2 Toxicidade com *V. fischeri*

A fim de se avaliar a evolução da toxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri*, utilizando o processo de fotólise UV-A,  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  e a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ . Para tanto, foram realizados oito experimentos (Figura 39A, B e C), nas matrizes avaliadas nas melhores condições otimizadas anteriormente, sendo: *i*) dois para a matriz de água desionizada (processos  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  e  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ); *ii*) quatro para a matriz de água de rio (fotólise UV-A da matriz com e sem a adição dos fármacos, processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  e  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  com adição de fármacos) e *iii*) quatro para a matriz de efluente de ETE (processo UV-A,  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  na matriz sem os fármacos e aos mesmos processos com a adição dos fármacos), conforme a Figura 39.

**Figura 39** - Inibição da bactéria *V. fischeri*, nas diferentes matrizes sob as melhores condições otimizadas na fotólise UV-A,  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  e  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  na degradação dos fármacos: Condições iniciais: [Fármacos] =  $1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE); [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] =  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR); [ $\text{TiO}_2$ ] =  $150,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR) e  $450,0 \text{ mg L}^{-1}$  (efluente de ETE).



Fonte: Paniagua, 2018.

Na matriz de água desionizada (Figura 39A) o emprego da fotólise UV-A levou a 19% de inibição após 240 min de irradiação, aumentando para 70% com o uso do processo TiO<sub>2</sub>/UV-A. Combinando-se a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6,0 mg L<sup>-1</sup>) ao processo TiO<sub>2</sub>/UV-A a inibição da *V. fischeri* chegou a 99%, sendo realizado a reposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a cada 15 min de reação. Em todos os processos avaliados, observou-se um aumento na inibição da toxicidade em relação a solução inicial (1%), indicando que a degradação dos compostos-alvos geram subprodutos mais tóxicos do que os compostos iniciais (SECRETAN et al., 2018).

A matriz de água de rio (Figura 39B) apresentou uma inibição inicial de 6%, ao se aplicar o processo de fotólise UV-A, a inibição aumentou para 23% (matriz *in natura*) e 25% (com adição dos fármacos) após 240 min de irradiação. Aplicando-se o processo TiO<sub>2</sub>/UV-A a inibição chegou a 66% após 240 min de reação. Combinando-se a adição H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6,0 mg L<sup>-1</sup>) ao processo TiO<sub>2</sub>/UV-A a toxicidade aumentou para 77%, após 240 min de reação. A toxicidade proveniente da matriz pode ser atribuída a presença de substâncias orgânicas que se degradam gerando subprodutos mais tóxicos do que originalmente na matriz *in natura* antes da degradação (GORENOGLU et al., 2018; TURKAY et al., 2018).

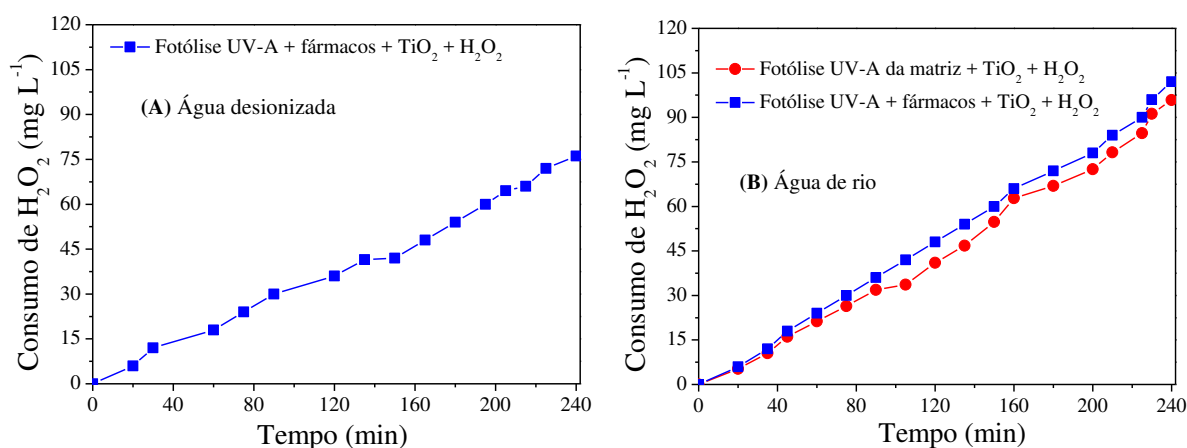
Na matriz de efluente de ETE (Figura 39C), sem a adição dos fármacos, apresentou uma toxicidade inicial de 50%, chegando a 79% após 360 min de irradiação UV-A. Aplicando-se o processo de TiO<sub>2</sub>/UV-A, a inibição aumenta ligeiramente para 85%. Ressalta-se que a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não ocasionou aumento na eficiência de degradação conforme apresentado e discutido na Figura 35 no item 5.7.3 na página 108.

Ao se adicionar a mistura dos fármacos na matriz, após 360 min de irradiação, a inibição para a bactéria permanece praticamente constante em relação a toxicidade obtida somente para a matriz. Aplicando-se o processo TiO<sub>2</sub>/UV-A, observou-se um ligeiro aumento na inibição da bactéria, atingindo 89%. Esta pequena diferença de inibição se deve ao excesso de matéria orgânica que possui substâncias que geram subprodutos tóxicos em maior quantidade do que os fármacos de origem, em função da alta concentração de matéria orgânica presente nesta matriz (RICARDO et al., 2018). No trabalho de Lofrano e colaboradores (2018), obteve-se 91% de eficiência de degradação do fármaco espiramicina (30 µg L<sup>-1</sup>), utilizando-se 100 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, após 80 min de irradiação gerando uma inibição de 18% a mais em relação a toxicidade da matriz sem a adição dos fármacos.

Apesar de também ter ocorrido um aumento da toxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri* durante fotólise UV-A e fotocatalise heterogênea com irradiação artificial ou solar, estes processos também podem ser alternativas para a degradação dos compostos-alvo, conforme mencionado previamente na Seção 5.6.4.2

### 5.7.5.3 – Consumo de $H_2O_2$

**Figura 40** - Perfil do consumo de  $H_2O_2$  no processo  $TiO_2/H_2O_2/UV-A$  durante a degradação dos fármacos: água desionizada (A) e água de rio (B). Condições iniciais: [Fármaco] =  $1,80 \mu mol L^{-1}$ ; [ $H_2O_2$ ] =  $6,0 mg L^{-1}$ ; pH = 5,8 e [ $TiO_2$ ] =  $150 mg L^{-1}$ .



Fonte: Paniagua, 2018.

Na matriz de água desionizada (Figura 40A) o consumo de  $H_2O_2$  chegou a  $76,0 mg L^{-1}$ , sendo repostado a cada 15 min, após 240 min de irradiação. Em água de rio (Figura 40B) o consumo de  $H_2O_2$  chegou a  $96,0 mg L^{-1}$  sem a adição dos fármacos em 240 min de irradiação. Ao se adicionar a mistura dos fármacos na matriz, o consumo de peróxido aumentou para  $102,0 mg L^{-1}$  no mesmo intervalo de tempo analisado. O consumo de  $H_2O_2$  pela matriz *in natura* ocorre em função da presença de matéria orgânica que competem pelos radicais hidroxilas. Para a matriz de efluente de ETE não houve o acompanhamento do consumo de  $H_2O_2$  em função de não ter resultado em aumento de eficiência de degradação combinado com o processo  $TiO_2/UV-A$ , conforme apresentado e discutido na Figura 35 do item 5.7.3 na página 108.

### 5.7.6 Aplicação da melhor condição de $TiO_2/UV-A$ – radiação solar

Os experimentos de degradação na radiação solar foram realizados em função da dose de energia acumulada ( $W\ m^{-2}$ ) determinada anteriormente por meio da medida de tal unidade em função do tempo pela radiação artificial na região de UV-A, obtendo-se uma irradiância média de  $32,2 \pm 0,5\ W\ m^{-2}$  em 300 min, observando-se que o tempo de irradiação solar necessário para se obter a mesma dose de energia em relação a artificial foi maior em todos os intervalos de tempo, conforme a Tabela 22.

**Tabela 22** - Dose de energia acumulada em função do tempo na radiação artificial e solar

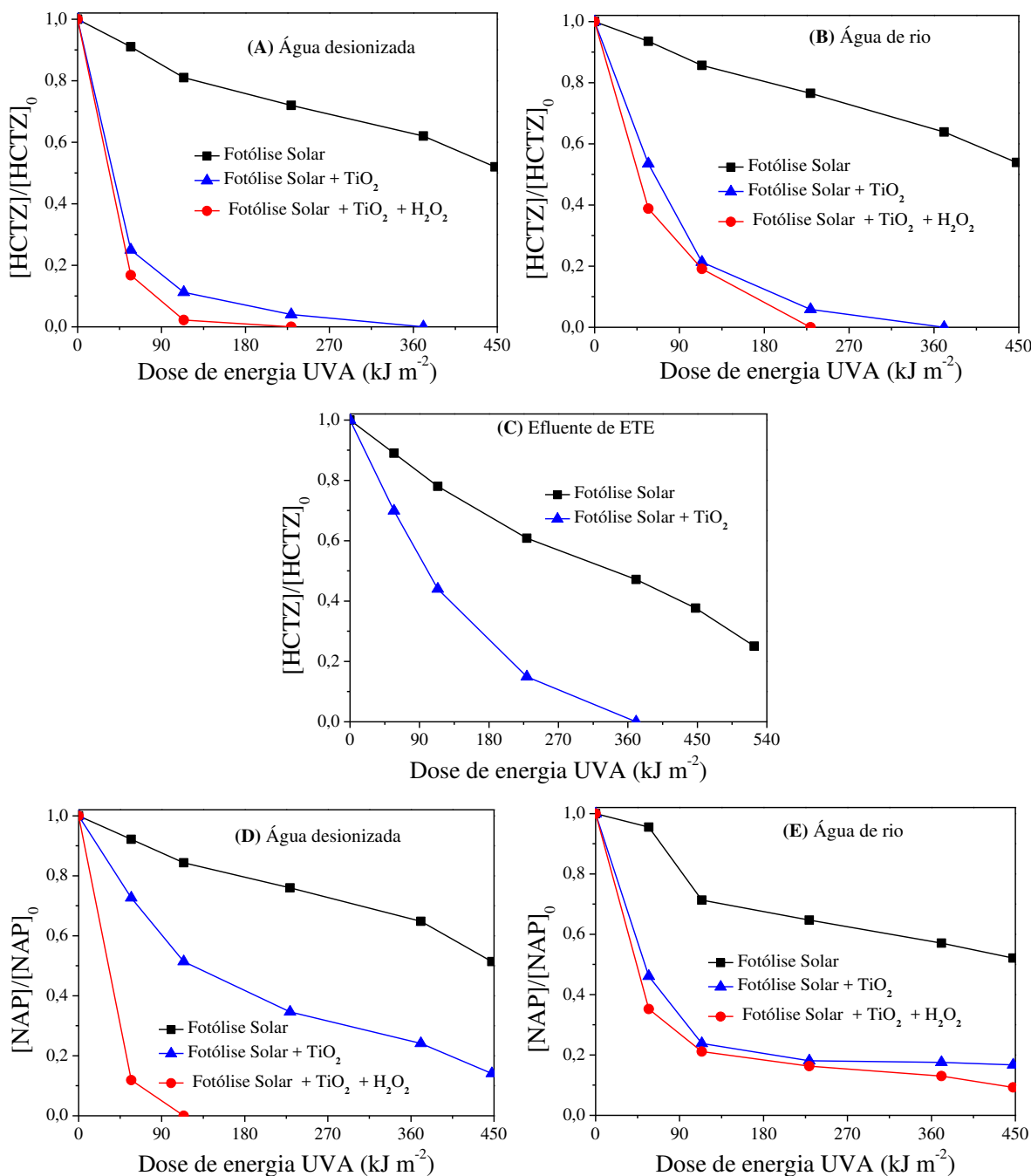
Tempo de irradiação Artificial (min)	Dose de energia Acumulada ( $kJ\ m^{-2}$ )	Tempo de irradiação Solar (min)
30	56,97	41
60	113,79	75
120	229,02	140
180	370,75	230
240	447,66	285
300	523,57	360

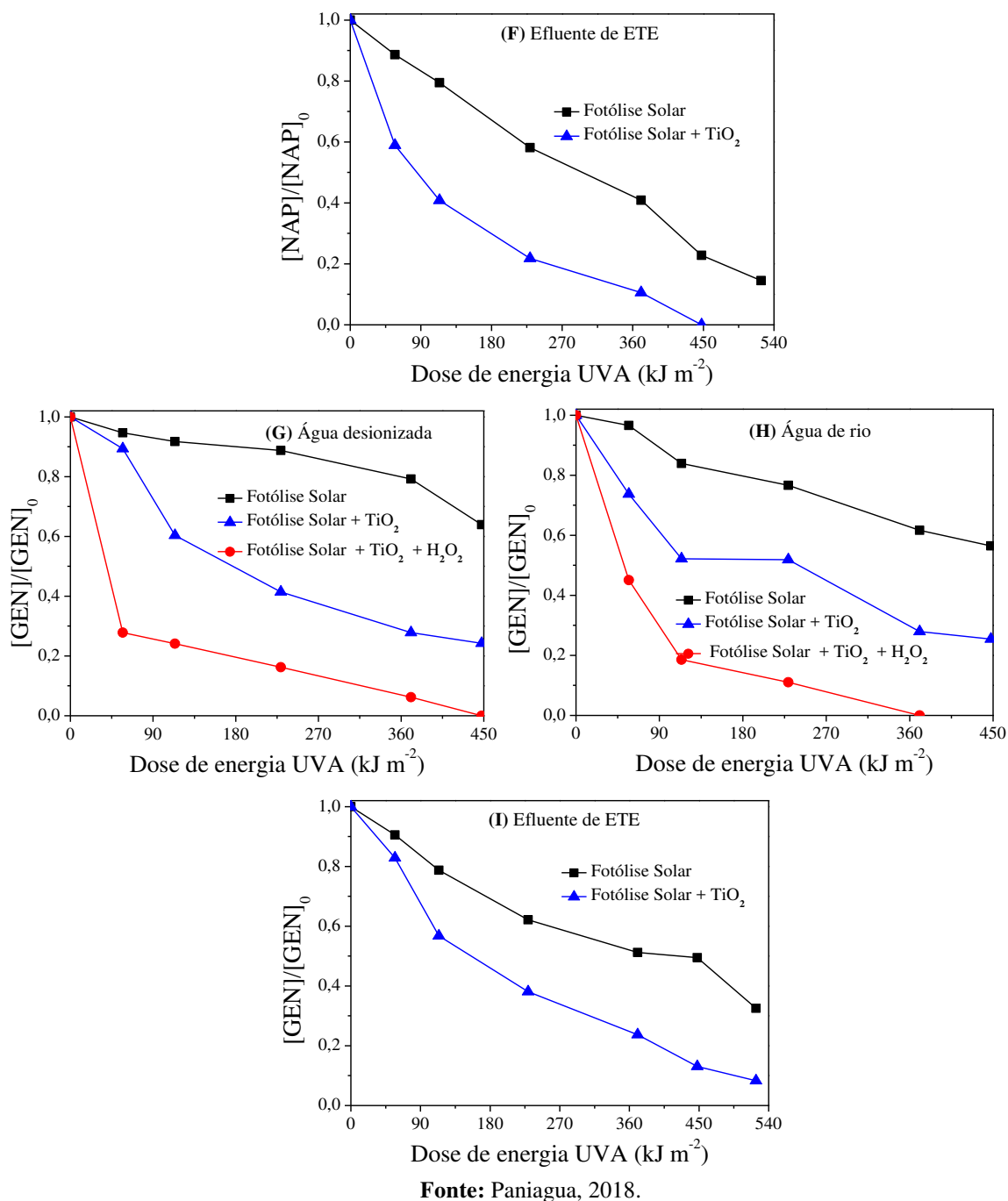
**Fonte:** Paniagua, 2018.

Em função dos experimentos solares se constituírem em um conjunto de oito experimentos no total e da impossibilidade de serem realizados no mesmo dia, realizou-se em dois dias seguidos. Logo o tempo de irradiação solar necessário para se obter a mesma dose de energia acumulada em relação a artificial, constituiu-se em uma média aritmética dos tempos obtidos nos dois dias.

Nestes mesmos intervalos de tempo foram coletadas amostras para monitorar a degradação dos fármacos (Figura 41), carbono orgânico dissolvido (Figura 42), evolução da toxicidade aguda para *V. fischeri* (Figura 43) e consumo de peróxido (Figura 44), conforme apresentado e discutido abaixo.

**Figura 41** - Perfil de degradação obtido na radiação solar nas melhores condições otimizadas na radiação artificial pelos processos fotólise UV-A, e  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  e  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  na degradação dos fármacos: HCTZ (A, B e C), NAP (D, E e F) e GEN (G, H e I). Condições iniciais:  $[\text{Fármacos}] = 1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; (AD); pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE);  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR);  $[\text{TiO}_2] = 150, 0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR) e  $450,0 \text{ mg L}^{-1}$  (efluente de ETE).





Na matriz de água desionizada a fotólise solar apresentou eficiências de degradação de 48, 49 e 36%, respectivamente, para HCTZ (Figura 41A), NAP (Figura 41D) e GEN (Figura 41G) ao ser aplicada uma dose de energia de  $448 \text{ kJ m}^{-2}$ , sendo superiores as obtidas pela radiação artificial conforme a apresentado e discutido na Figura 34 do item 5.7.2 na página 103. Combinando-se a radiação solar com  $\text{TiO}_2$ , verificou-se um aumento na eficiência de degradação, obtendo-se valores abaixo do LD para a HCTZ; 86% (NAP) e 76% (GEN) após a aplicação de uma dose de energia  $448 \text{ kJ m}^{-2}$ . Adicionando-se  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (com reposição a cada 20 min) ao processo de  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  observa-se um aumento na eficiência de

degradação em relação ao processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ , levando a degradação dos fármacos HCTZ e NAP, abaixo dos seus LD, após  $114 \text{ kJ m}^{-2}$  e 95% (GEN) com uma dose de  $371 \text{ kJ m}^{-2}$  de energia. Bhatia e Dhir (2016) obtiveram 74% de eficiência de degradação após 360 min de irradiação para o fármaco ibuprofeno ( $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) por intermédio da radiação solar utilizando-se o  $\text{TiO}_2$  ( $2000,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) em pH 6,0 sob irradiância de  $34 \text{ Wm}^{-2}$ .

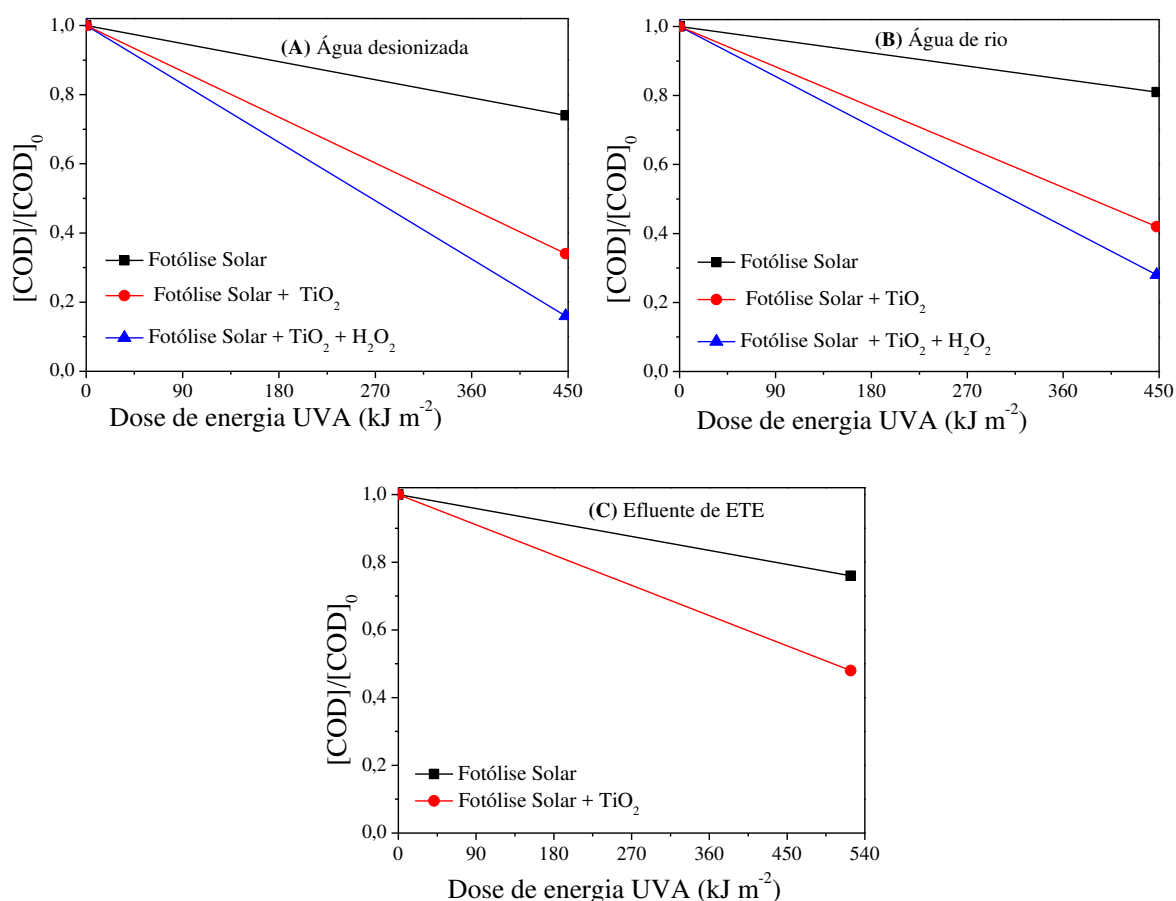
Na matriz de água de rio, a fotólise solar proporcionou uma eficiência de degradação de 46% (HCTZ), 48% (NAP) e 44% (GEN) ao se aplicar uma dose de energia de  $448 \text{ kJ m}^{-2}$  acumulada em 285 min de reação, sendo superiores aos obtidos pela radiação artificial, conforme Figura 34. Combinando-se a fotólise solar com o  $\text{TiO}_2$  observou-se um aumento na eficiência de degradação, obtendo-se uma eficiência de degradação 94% para a HCTZ ( $229 \text{ kJ m}^{-2}$ ), 84% para o NAP e 75% para o GEN com uma dose de energia de  $448 \text{ kJ m}^{-2}$ . Estes resultados foram inferiores aos obtidos pela radiação artificial, conforme Figura 34 no item 5.7.2 na página 103. Adicionando-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-Solar}$ , observou-se tanto o aumento na eficiência de degradação quanto na redução do tempo de irradiação, sendo obtido a uma eficiência de degradação abaixo do LD para os fármacos HCTZ ( $229,02 \text{ kJ m}^{-2}$ ) e GEN ( $371 \text{ kJ m}^{-2}$ ) e de 91% para o NAP ( $448 \text{ kJ m}^{-2}$ ). Nezar e Laoufi (2018) obtiveram uma eficiência de degradação de 67% (fotólise solar) e 83% (fotocatálise solar) para o fármaco metformina ( $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), utilizando-se  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  após 240 min de irradiação em pH 6,4.

No efluente de ETE a fotólise solar proporcionou uma eficiência de degradação de 75% (HCTZ), 85% (NAP) e 68% (GEN) após a aplicação de uma dose de energia de  $523 \text{ kJ m}^{-2}$  obtido em 360 min pela radiação solar. Estes resultados foram superiores aos obtidos pela radiação artificial, conforme apresentado e discutido na Figura 34. Ao se combinar a fotólise solar com o fotocatalisador, observou-se tanto um aumento na eficiência de degradação quanto na redução do tempo de irradiação, sendo obtido eficiências de degradação abaixo do LD para HCTZ ( $371 \text{ kJ m}^{-2}$ ) e GEM ( $448 \text{ kJ m}^{-2}$ ) e 92% para o NAP ( $448 \text{ kJ m}^{-2}$ ). Não se avaliou a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nesta matriz, conforme apresentado e discutido pela Figura 35 no item 5.7.3 na página 108 e pelos trabalhos de Egerton e Purnama (2014), Nosaka e Nosaka (2017) e Sahel e colaboradores (2016).

### 5.7.6.1 Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Para a determinação de COD, foram coletadas amostras iniciais de todas as matrizes e após a aplicação de uma dose de energia de  $448 \text{ kJ m}^{-2}$  (água desionizada e de rio) e  $523 \text{ kJ m}^{-2}$  (efluente de ETE), obtendo-se os resultados apresentados e discutidos na Figura 42.

**Figura 42** – Remoção de COD obtida pela radiação solar nas melhores condições otimizadas pela radiação artificial pelos processos fotólise UV-A e  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  na degradação dos fármacos: Condições iniciais: [Fármacos] =  $1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE);  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  =  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR);  $[\text{TiO}_2]$  =  $150,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR) e  $450,0 \text{ mg L}^{-1}$  (efluente de ETE).



Fonte: Paniagua, 2018.

Na matriz de água desionizada (Figura 42A), a fotólise solar proporcionou 26% de mineralização após  $448 \text{ kJ m}^{-2}$ . Combinando-se a radiação solar com o  $\text{TiO}_2$ , a mineralização aumentou para 66%, chegando a 84% ao se adicionar  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (com reposição a cada 20 min). Observa-se que a radiação solar proporciona uma maior mineralização em relação a todos os processos realizados com o uso da radiação artificial, isto



pode ser atribuído ao maior tempo de reação para se atingir a mesma dose de energia e ao fatos dos fármacos serem compostos cromóforos.

Na matriz de água de rio (Figura 42B), o uso isolado da fotólise solar apresentou uma mineralização de 19%, ao se combinar a fotólise solar com o fotocatalisador, a mineralização aumentou para 58%, chegando a 72% ao se adicionar  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (feita a reposição a cada 20 min) ao processo  $\text{TiO}_2/\text{Solar}$ . Observa-se uma diminuição na mineralização em todos os processos avaliados em relação a matriz de água desionizada, podendo ser atribuído a existencia de matéria orgânica que competem tanto pelos radicais hidroxilas, quanto pela saturação dos sítios de adsorção presentes na superfície do fotocatalisador diminuindo sua disponibilidade e afetando a eficiência de degradação dos compostos-alvos no meio (DUTA; ANDRONIC; ENESCA, 2018; SAGI et al., 2018). Por outro lado, ao se comparar a mineralização dos compostos-alvos em água de rio pela radiação artificial, esta se apresentou menos eficiente atingindo-se somente 26% (fotólise) e 68% (processo  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ). Koltsakidou e colaboradores (2017) obtiveram 80% de mineralização do fármaco citarabina ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ), após 360 min ao se adicionar  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  a uma irradiância de  $750 \text{ W m}^{-2}$ .

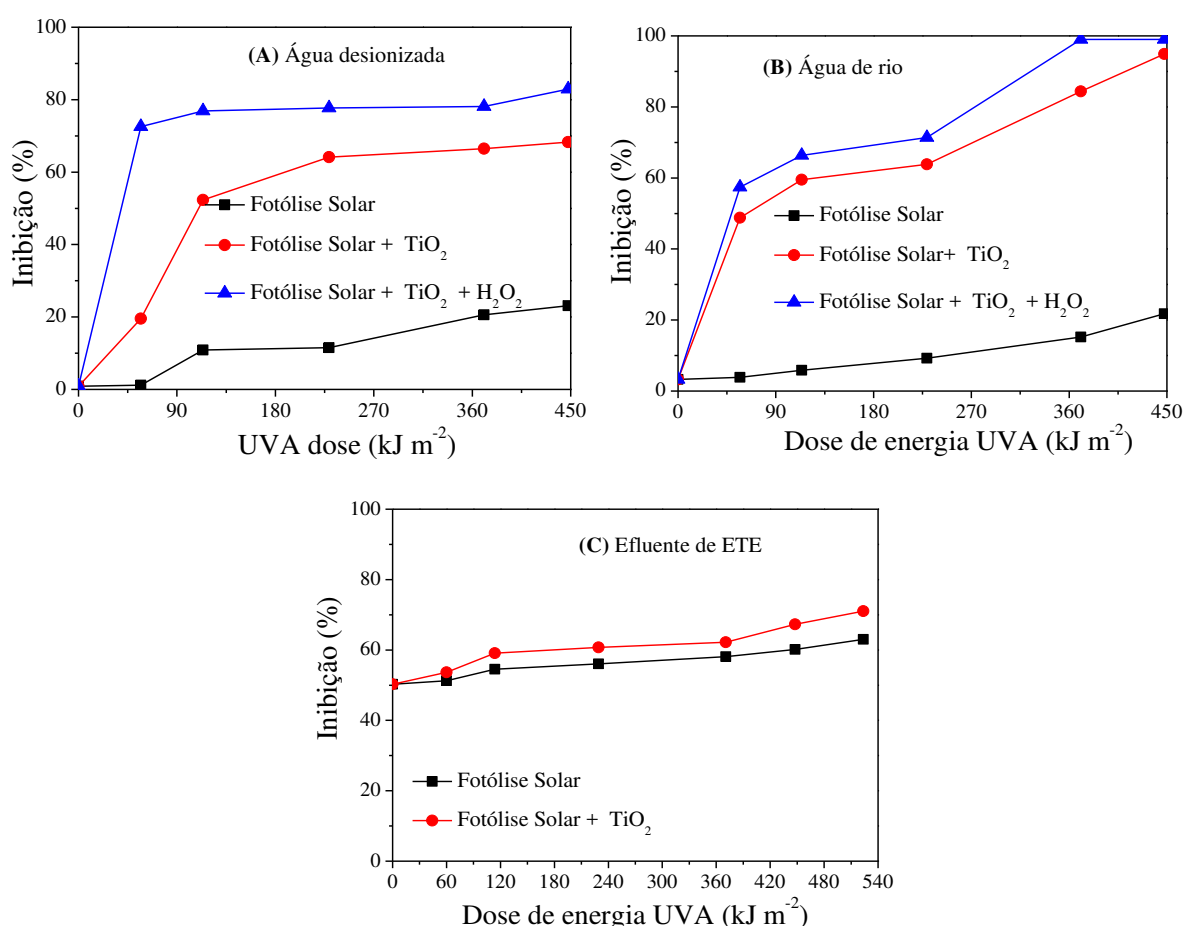
Em efluente de ETE (Figura 42C), a mineralização inicial da matriz com os fármacos foi de 14%, chegando a 24% ao se aplicar a fotólise solar e a 52% após a aplicação da fotólise combinado com  $\text{TiO}_2$  ambos a uma dose de energia de  $523 \text{ kJ m}^{-2}$  (360 min). Em relação a radiação artificial as eficiências de mineralização foram praticamente constantes, sendo 72% após 300 min de irradiação ( $523 \text{ kJ m}^{-2}$ ) e 75% após a adição do fotocatalisador na mesma dose de energia, porém em um intervalo de tempo menor. Não se avaliou a influência da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , uma vez que a adição deste agente oxidante não aumentou a eficiência de degradação apresentado e discutido na Figura 35 e nos trabalhos de Duta, Andronic e Enesca (2018) e Sagi e colaboradores (2018).

Em relação a composição das matrizes, observa-se que o aumento da complexidade da matriz resulta na redução da mineralização dos compostos-alvos, isto pode ser atribuído ao aumento da matéria orgânica proveniente das matrizes complexas que mineralizam juntamente com os fármacos, diminuindo a eficiência de mineralização dos compostos-alvos (KOLTSAKIDOU et al., 2017).

### 5.7.6.2 Toxicidade com *V. fischeri*

Para avaliação da evolução da toxicidade aguda, foram coletadas amostras iniciais em todas as matrizes e nas seguintes doses de energia acumulada: 56,97; 113,79; 229,02 370,75; 447,66 e 523,23  $\text{kJ m}^{-2}$  somente para matriz de efluente de ETE, obtendo-se os resultados apresentados e discutidos na Figura 43.

**Figura 43** - Inibição da bactéria *V. fischeri*, nas diferentes matrizes sob as melhores condições otimizadas na fotólise UV-A e  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  na degradação dos fármacos: Condições iniciais: [Fármacos] =  $1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; pH = 5,8 (AD e AR) e 7,7 (efluente de ETE);  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  =  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR);  $[\text{TiO}_2]$  =  $150,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AD e AR) e  $450,0 \text{ mg L}^{-1}$  (efluente de ETE).



Fonte: Paniagua, 2018.

Na matriz de água desionizada (Figura 43A) a inibição inicial foi de 1% chegando a 23% após a aplicação de uma dose de energia de  $448 \text{ kJ m}^{-2}$  pela fotólise solar. Combinando-se a fotólise solar com o fotocatalisador a inibição aumentou para 68%, chegando a 83% com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  (sendo realizada a reposição cada 20 min de

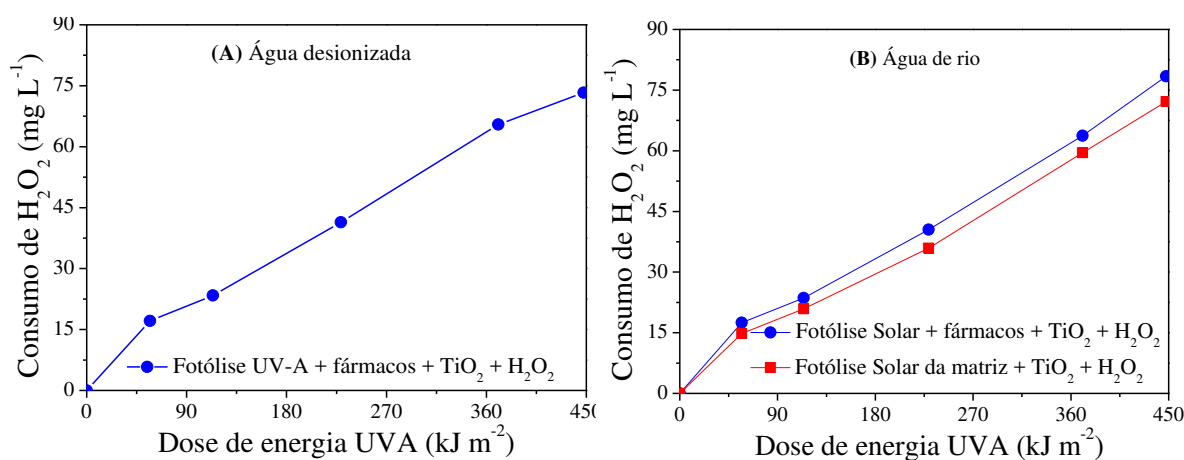
reação). Observa-se que a inibição obtida é próxima a da fotólise artificial (23%) igual a do processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  (70%) e menor em relação ao processo  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  (99%) na mesma dose de energia acumulada.

A matriz de água de rio (Figura 43B) a inibição inicial foi de 3,3%, chegando a 25% após a aplicação de uma dose de energia de  $448 \text{ kJ m}^{-2}$  pela radiação solar, aumentando-se para 95% após a adição de  $\text{TiO}_2$ . Adicionando-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), com reposição a cada 20 min de reação, ao processo  $\text{TiO}_2/\text{Solar}$  e aplicando-se a mesma dose de energia ( $448 \text{ kJ m}^{-2}$ ) a inibição é total para a bactéria *V. fischeri*. Ao se comparar com a toxicidade obtida pela radiação artificial (Figura 38B), observa-se que pela radiação solar a inibição é maior, podendo ser atribuído possivelmente ao maior tempo de reação (85 min a mais) necessário para a mesma dose de energia (KOLTSAKIDOU et al., 2017).

Na matriz de efluente de ETE (Figura 43C), a toxicidade inicial foi de 50%, chegando a 63% após a aplicação de uma dose de energia  $523,23 \text{ m}^{-2}$  pela radiação solar. Ao se adicionar  $\text{TiO}_2$  a inibição aumenta para 71%. Comparando-se estes resultados aos obtidos pela radiação artificial, observa-se uma diminuição na inibição da luminescência da bactéria uma vez que a radiação artificial apresentou uma inibição de 81% (Fotólise UV-A) e 85% ( $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ ), conforme apresentado e discutido na Figura 38 C.

### 5.7.7.3 – Consumo de $\text{H}_2\text{O}_2$

**Figura 44** - Perfil do consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  obtido na radiação solar durante a degradação dos fármacos: água desionizada (A) e água de rio (B). Condições iniciais:  $[\text{Fármaco}] = 1,80 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 5,8$  e  $[\text{TiO}_2] = 150 \text{ mg L}^{-1}$ .



Fonte: Paniagua, 2018.

Na matriz de água desionizada (Figura 44A), o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  chegou a  $73 \text{ mg L}^{-1}$  após a aplicação de uma dose de energia de  $448 \text{ kJ m}^{-2}$ . Pela radiação artificial foi obtido um consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  praticamente igual ( $76 \text{ mg L}^{-1}$ ), conforme apresentado e discutido na Figura 43 A.

Na matriz de água de rio (Figura 44B), o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela matriz *in natura* chegou a  $72 \text{ mg L}^{-1}$  ao se aplicar uma dose de energia de  $448 \text{ kJ m}^{-2}$  obtido em 300 min de reação. Ao se adicionar a mistura dos fármacos a matriz de água de rio, o consumo de peróxido aumentou para  $79 \text{ mg L}^{-1}$  (10% a mais), este ligeiro aumento no consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pode ser atribuído ao acréscimo de matéria orgânica proveniente dos fármacos.

Para a matriz de efluente de ETE não houve o acompanhamento do consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em função de não ter ocorrido aumento na eficiência de degradação em relação ao processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ , conforme apresentado e discutido na Figura 35.

## 6 – CONCLUSÕES

A degradação dos fármacos HCTZ, NAP e GEN foi influenciada diretamente tanto pela fotólise UV-A (artificial e solar) quanto UV-C, sendo mais eficiente em UV-C, porém há de se destacar que a fotólise solar apresenta maior viabilidade financeira, tornando-se mais atrativa para uma aplicação em larga escala. Por outro lado, a realização da fotólise em diferentes valores de pHs, não afetou significativamente a eficiência da fotólise, optando-se por trabalhar nos pHs naturais das matrizes, sendo 5,8 (AD e AR) e 7,7 (ETE), simplificando o processo e ocasionando a redução de custos com reagentes para ajuste do pH do meio.

Ao se combinar a radiação UV-C com o  $H_2O_2$  observou-se para todos os fármacos e matrizes, que o peróxido contribuiu tanto para aumentar a eficiência de degradação quanto para reduzir o tempo de tratamento. Comportamento semelhante foi observado para a radiação UV-A (artificial e solar) com  $TiO_2$ , sendo obtido semelhantes eficiências de degradação para ambas as fontes de irradiação com maior tempo para a radiação solar. Adicionando-se  $H_2O_2$  ao processo  $TiO_2/UV-A$  (artificial ou solar), observou-se tanto aumento na eficiência de degradação quanto redução no tempo de tratamento.

O aumento da complexidade da matriz influenciou inversamente na eficiência de degradação dos fármacos, sendo obtido melhores eficiências para a radiação UV-A, quando: (i) aumentou-se o tempo de radiação de 120 para 240 min (AD e AR) e de 240 para 360 min (ETE) ; (ii) a adição de  $TiO_2$ , resultou em melhor eficiência em uma concentração de 150 (AD e AR) e 450  $mg L^{-1}$  (ETE), resultando em eficiência de degradação acima de 85% para todos os fármacos; (iii) ao se adicionar  $H_2O_2$  ao processo  $TiO_2/UV-A$  observou-se um aumento na eficiência de degradação em relação a fotocatalise nas matrizes de AD e AR, não sendo observado para a matriz de ETE e (iv) ao se aplicar a radiação solar obteve-se eficiências de degradação superiores as obtidas nas mesmas condições obtidas para a radiação artificial, comparando-se na mesma dose de energia acumulada em ambas as radiações.. Já a fotólise UV-C foi mais eficiente do que UV-A, ocasionando um aumento na degradação de todos os fármacos quando: (i) se ampliou o tempo de irradiação de 30 para 120 min em todas as matrizes avaliadas; (ii) adição de  $H_2O_2$ , resultou em um aumento na eficiência de degradação em um intervalo de tempo menor ao se adicionar 4,0 (AD e AR) e 64  $mg L^{-1}$  (ETE), chegando a eficiências acima de 85%.

A mineralização, resultou em remoção de COD acima de 60% nas melhores condições obtidas pelos processos  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  (artificial e solar) e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  em todas as matrizes avaliadas, evidenciando que as elevadas degradações não resultaram na conversão total dos compostos-alvos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

A toxicidade aguda com a bactéria *V. fischeri* resultou em maior inibição da luminosidade, indicando que os sub-produtos gerados são mais tóxicos em relação aos fármacos de origem. No entanto, visando atender a legislação em relação a concentração dos fármacos, estes processos podem ser empregados como uma alternativa de tratamento, uma vez que ao se aplicar em matrizes reais a concentração destes fármacos será muito menor e consequentemente seus sub-produtos gerados estarão em baixas concentrações, o que pode não desencadear efeitos deletérios na biota aquática.

Portanto, os processos  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  podem ser empregados como uma alternativa de tratamento para matrizes aquosas contendo estes fármacos, podendo-se empregar a radiação solar no processo  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ . Considerando as limitações dos processos convencionais de tratamento na remoção destes fármacos, a aplicação destas tecnologias se mostraram bastante inovadora e viáveis. Além disso, este trabalho contribuirá para minimizar a escassez de literatura que se propôs a estudar a degradação destes fármacos em matrizes ambientais e em condições e concentrações mais próximas as detectadas no ambiente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, M. et al. *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 626, p. 1295-1309, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.066>

ABDEL-WAHAB, A-M. et al. Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanostructures. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.347, p. 186-198, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.030>

AFONSO-OLIVARES, C.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRIGUEZ, J.J. Occurrence and environmental impact of pharmaceutical residues from conventional and natural wastewater treatment plants in Gran Canaria (Spain). **Science of the Total Environment**, v.599-600, p. 934-943, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.058>

AFONSO-OLIVARES, C. et al. Estimation of kinetic parameters and UV doses necessary to remove twenty-three pharmaceuticals from pre-treated urban wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry**, v. 329, p.130-138, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.018>

AGUILLÓ-BARCELÓ, M. et al. Solar Advanced Oxidation Processes as Disinfection Tertiary Treatments for Real Wastewater: Implications for Water Reclamation, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136, p. 341-350, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.069>

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. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2013.12.003>

AL-QAIM, F. F. et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.025>

ALVAREZ-CORENA, J. R.; BERGENDAHL, J. A.; HART, F. L. Advanced oxidation of five contaminants in water by TiO<sub>2</sub>/UV: Reaction kinetics and by products identification. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 544-551, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.015>

AMASHA, M.; BAALBAKI,A; GLAUCH, A. A comparative study of the common persulfate activation techniques for complete degradation of na NSAID: The case of ketoprofen. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 395-410, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.118>

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9)

ANDREOZZI, R. et al. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, n. 10, p. 1319-1330, 2003.  
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00769-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00769-5)

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). RDC N° 166. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em:  
[http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC\\_166\\_2017\\_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401)> Acesso em: 14 mai. 2018.

AO, X.; LIU, W. Degradation of sulfamethoxazole by médium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, v.313, p. 629-637, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.089>

AQUINO, S. F. DE; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto : revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522013000300002>.

ARANY, E. et al. Degradation of naproxen by UV, VUV photolysis and their combination. **Journal of Hazardous Materials**, v.262, p. 151-157, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.003>

ARDILA, J. A. et al. Determination of GENfibrozil in pharmaceutical and urine samples by square wave adsorptive stripping voltammetry using a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes within a dihexadecyl hydrogen phosphate film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 690, p. 32-37, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.11.038>

ARELLANO, C. A. P.; MARTINEZ, S. S. Effects of ph on the degradation of aqueous ferricyanide by photolysis and photocatalysis under solar radiation. **Solar Energy and Solar Cells**, v. 94, p. 327-332, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.10.008>

ARMAKOVIC, S. J. et al. Photocatalytic degradation of 4- amino-6- chlorobenzene -1,3 – disulfonamide stable hydrolysis product of hydrochlorothiazide: Detection of intermediates and their toxicity. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 916-924, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.090>

ASADI, M. et al. Vortex-assisted surfactante-enhanced emulsification microextraction based on solidification of floating organic drop combined with high performance liquid chromatography for determination of naproxen and nabumetone. **Journal Chromatography A**, v. 1725, p. 17-24, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.11.005>

ASCAR, L. et al. 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. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130150>

AZIZ, K. H. H. et al. Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, p. 1033-1041, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.137>



- BAENA-NOGUERAS, R. M.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; LARA-MARTIN, P. A. Degradation kinetics of pharmaceuticals and personal care products in surface Waters: photolysis vs biodegradation. **Science of the total environment**, v.590-591, p. 643-654, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.015>
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.
- BAJ-ROSSI, C. et al. Continuous monitoring of Naproxen by a cytochrome P450-based electrochemical sensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 53, p.283-287, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.09.058>
- BARISÇI, S. et al. Electro-oxidation of cytostatic drugs: Experimental and theoretical identification of by-products and evaluation of ecotoxicological effects. **Chemical Engineering Journal**, v.224, p. 1820-1827, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.105>
- BEHERA, S.K. et al. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science Total Environmental**, v. 409, p. 4351–4360, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015>
- BENDZ, D. et al. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 3, p. 195-204, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.012>
- BESSEGATO, G. G.; GUARALDO, T. T.; ZANONI, V. M. B. Enhancement of photoelectrocatalysis efficiency by using nanostructured electrodes. Modern Electrodes. Modern Electrochemical Methods in Nano, **Surface and Corrosion Science**, p. 271-319, 2014. <https://doi.org/10.5772/58333>
- BILOTTA, P.; DANIEL, L. A. Utilização de lâmpadas germicidas na desinfecção de esgoto sanitário. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 7, p.120-129, 2012. <https://doi:10.4136/1980-993X>
- BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>
- BOUTITI, A. et al. Photodegradation of 1-hexyl-3-methylimidazolium by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>: influence of pH and chloride. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 336, p. 164-169, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.030>
- BOYD, G. R. et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. **The Science of the Total Environment**, v. 311, p. 135–149, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00138-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00138-4)
- BRASIL. Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Disponível em: [www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf). Acesso em: 17 de julho de 2018.

BRASIL. Resolução CONAMA 274/2000. Portaria 518, de 25 de março de 2005. Ministério da Saúde. Disponível em: [www.mma.gov.br/res/res05/res27400.pdf](http://www.mma.gov.br/res/res05/res27400.pdf). Acesso em: 17 de julho de 2018.

BRAUN, A. M.; MAURETTE, M. T.; OLIVEROS, E. **Photochemical Technology**. Chichester, John Wiley, 1991. <https://doi.org/10.1002/ange.19921041147>

BUENO, M. J. M. et al. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants an priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. **Environmental Pollution**, v. 164, p. 267-273, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.038>

BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO<sub>2</sub> suportado**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. <http://hdl.handle.net/10183/18992>

CAHILL, M. G. et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.09.095>

CANLE, M. FERNÁNDEZ-PÉREZ, M. I.; SANTABALLA, J. A. Photocatalyzed degradation/abatement of endocrine disruptors. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 6, p. 101-138, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.06.008>

CARABIN, A.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Photo-degradation of carbamazepine using TiO<sub>2</sub> suspended photocatalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 54, p. 109-117, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.03.006>

CARBAJO, J. et al. Study of application of titania catalysts on solar photocatalysis: Influence of type of pollutants and water matrices. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 64-73, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.092>

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

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33- 177, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>

CASTIGLIONI, S. et al. 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 Chromatography A**, v. 1092, p. 206-215, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.07.012>

CAVALCANTE, R. P. et al. Photocatalytic treatment of metoprolol with B-doped TiO<sub>2</sub>: Effect of water matrix, toxicological evaluation and identification of intermediates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 173-182, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.007>

CERIANI, E. et al. Complete mineralization of organic pollutants in water by treatment with air non-thermal plasma. **Chemical Engineering Journal**, v. 337, p. 567-575, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.107>

CHEKIR, N. et al. A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p.8948-8954, 2017. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jhydene.2016.11.0357>

CHEN, P. et al. Study on the photocatalytic mechanism and detoxicity of Gemfibrozil by a sunlight-driven TiO<sub>2</sub>/carbono dots photocatalyst: The significant roles of reactive oxygen species. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p.250-259, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.040>

CHEN, Y. Y. et al. Aqueous tetracycline degradation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alone: Removal and transformation pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 15-23, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.046>

CHOINA, J. et al. Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.129, p. 589– 598, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.053>

CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research**, v.44, n. 10, p.2997-3027, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>

CIZMIC, M. et al. Kinetics and degradation pathways of photolytic and photocatalytic oxidation of the anthelmintic drug praziquantel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p.506-512, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.065>

COLMENAR, I. et al. UV absorption cross sections between 290 and 380 nm of a series of furanaldehydes: Estimation of their photolysis lifetimes. **Atmospheric Environment**, v.103, p.1, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.022>

CONDKLE, J. L.; WHITE, J. R.; METCALFE, C. D. Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana. **Chemosphere**, v. 73, p. 1741-1748, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.020>

COSTA, G.; CANGERANA, F. Estudo do processo oxidativo avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes. **Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura**, v. 19, p. 63-84, 2016. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br>

CRUZ, M. et al. Bare TiO<sub>2</sub> and graphene oxide TiO<sub>2</sub> photocatalysts on the degradation of selected pesticides and influence of the water matrix. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 1013-1021, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.268>

DAGHRIR, R.; DROGUI, P. KHAKANI, M. A. EL. Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO<sub>2</sub> photo-anode with simultaneous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production. **Electrochimica Acta**, v. 87, p. 18-31, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.020>

DANESHVAR, A. et al. Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region. **Chemosphere**, v. 88, p.131-139, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.016>

DE LA CRUZ, N. et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.014>

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. <https://doi.org/10.3390/molecules191016824>

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93-99, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>

DODGEN, L. K. et al. Characterizing pharmaceutical, personal care product, and hormone contamination in a karst aquifer of southwestern Illinois, USA, using water quality and stream flow parameters. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 281-289, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.103>

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

DURÁN-ALVAREZ, J. C. et al. Environmental fate of naproxen, carbamazepine and triclosan in wastewater, surface water and wastewater irrigated soil – Results of laboratory scale experiments. **Science of the Total Environment**, v.538, p. 350-362, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.028>

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1381-1387, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000700018>

DUTTA, A.; et al. Sunlight-Assisted Photo-Fenton Degradation of Pesticide in Wastewater: Ecotoxicological Impact on Nostoc sp Algae. **Water Air and Soil Pollution**, v. 226, n. 12, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2661-6>

DUTA, A.; ANDRONIC, L.; ENESCA, A. The influence of low irradiance and electrolytes on the mineralization efficiency of organic pollutants using the Vis-active photocatalytic tandem CuInS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>. **Catalysis Today**, v. 300, p. 18-27, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.018>

EGERTON, T. A.; PURNAMA, H. Does hydrogen peroxide really accelerate TiO<sub>2</sub> UV-C photocatalyzed decolouration of azo-dyes such as Reactive Orange 16? **Dyes and Pigments**, v. 101, p. 280-285, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.10.019>

EL-SHEIKH, S. M. et al. Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 258-268, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.034>

ESLAMI, A. et al. Occurrence of non-steroidal anti-inflammatory drugs in Tehran source water, municipal and hospital wastewaters, and their ecotoxicological risk assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, p. 2-15, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4952-1>

FENG, Y. et al. Degradation of ketoprofen by sulfate radical-based advanced oxidation processes: kinetics, mechanisms, and effects of natural water matrices. **Chemosphere**, v. 189, p. 643-651, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.109>

FERNANDEZ-CASTRO, P. et al. Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes. Role and review of the determination methods of reactive oxygen species. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90, n. 5, p. 796-820, 2015. <https://doi.org/10.1002/jctb.4634>

FERRANDO-CLIMENT, L. et al. Elimination study of the chemotherapy drug tamoxifen drug tamoxifen by different advanced oxidation processes: Transformation products and toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 168, p. 284-292, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.057>

FERRER-AGUIRRE, A. et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.04.009>

GABARRÓN, S. et al. Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electro dialysis reversal technology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 309, p. 192-201, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.015>

GAFFNEY, V. et al. Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. **Química Nova**, v. 37, p. 138-149, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422014000100023>

GAGNÉ, F. et al. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 64, n. 3, p. 329-336, 2006. <http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.04.004>

GÁLVEZ, J. B. **Utilización de la radiación solar ultravioleta en procesos fotocatalíticos de degradación de contaminantes persistentes en agua**. 2001, 135 f. Memoria (Resumen Docente e Investigadora para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados y la Suficiencia Investigadora) – Departamento de Física Aplicada, Universidad de Almería, Almería, 2001.

GAO, Y. Q. et al. Oxidation of the  $\beta$ -blocker propranolol by UV/persulfate: Effect, mechanism and toxicity investigation. **Chemosphere**, v. 201, p.50-58, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.158>

GARCÍA-ESPINOZA, J. D.; MIJAYLOVA-NACHEVA, P.; AVILÉS-FLORES, M. Electrochemical carbamazepine degradation: Effect of the generated active chlorine, transformation pathways and toxicity. **Chemosphere**, v.192, p. 142-151, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.147>

GÁRCIA –GALÁN, M. J. et al. Advanced oxidation of the antibiotic sulfapyridine by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Characterization of its transformation products and ecotoxicological implications. **Chemosphere**, v. 147, p. 451-459, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.108>

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 31, p. 1-35, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005>

GARRISON, A. W.; POPE, J. D.; ALLEN, F. R. Analysis of organic compounds in domestic wastewater. In: KEITH, C. H. (Ed.). Identification and analysis of organic pollutants in water. Michigan: **Ann Arbor Science**, p. 517-566, 1976. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(76\)90067-9](https://doi.org/10.1016/0024-3205(76)90067-9)

GARZA-CAMPOS, B. et al. Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 34-42, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.050>

GAVRILESCU, M. et al. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, p. 147–156, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1-12, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>

GIANNAKIS, S. et al. Solar photo-Fenton and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes against the antidepressant Venlafaxine in urban wastewaters and human urine. Intermediates formation and biodegradability assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 492-504, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.084>

GIMENO, O. et al. Removal of emerging contaminants from a primary effluent of wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 12-20, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.022>

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative Technologies for wastewater treatment I: oxidation Technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-505, 2004. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)

GOGOI, A. et al., Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p.169-180, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>

GONZALEZ-REY, M. BEBIANNO, M. J. Does non-steroidal anti-inflammatory (NSAID) ibuprofen induce antioxidant stress and endocrine disruption in mussel *Mytilus galloprovincialis*? **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 33, p. 361–371, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2011.12.017>

GORENOGLU, E. et al. Effect of triclosan and its photolysis products on marine bacterium *V. fischeri* and freshwater alga *R. subcapitata*. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 218-224, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.056>

GOUVÊA, M. M. et al. Aplicação da radiação ultravioleta como forma de contribuição para a química verde e construção de um reator fotoquímico alternativo e de baixo custo, para pré- tratamento de amostras. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 337-343, 2013. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140056>

GRACIA-LOR, E. et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. **Chemosphere**, v. 87, p. 453–462, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.025>

GATIDOU, G.; STASINAKIS, A. S.; LATROU, E. I. Assessing single and joint toxicity of three phenylurea herbicides using *Lemna minor* and *Vibrio fischeri* bioassays. **Chemosphere**, v. 119, p. 569-574, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.030>

GMUREK, M.; HORN, H.; MAJEWSKY, M. Phototransformation of sulfamethoxazole under simulated sunlight: Transformation products and their antibacterial activity toward *Vibrio fischeri*. **Science of the Total Environment**, v.538, p. 58-63, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.014>

GRENNI, P. et al. Degradation of Gemfibrozil and naproxen in a river water ecosystem. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 158-164, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.06.008>

GRENNI, P. et al. Assessment of Gemfibrozil persistence in river water alone and in co-presence of naproxen. **Microchemical Journal**, v. 136, p. 49-55, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.11.018>

GUARATINI, T. et al. Fotoprotetores derivados de produtos naturais: perspectiva de mercado e interações entre o setor produtivo e centros de pesquisa. **Química Nova**, v. 32, p. 717-721, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300015>

GUPTA, V. K. et al. Synthesis of CdSe quantum dots decorated SnO<sub>2</sub> nanotubes as anode for photo-assisted electrochemical degradation of hydrochlorothiazide: kinetics process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.508, p. 575-582, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.083>

HENRIQUES, J. F. et al. Effects of the lipid regulator drug Gemfibrozil: A toxicological and behavioral perspective. **Aquatic Toxicology**, v. 170, p. 355-364, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.09.017>

HERRMANN, J.M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconception. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 461-468, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, v. 20, p. 337-341, 1977. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(77\)90329-0](https://doi.org/10.1016/0024-3205(77)90329-0)

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications: a review. **Catalysts**. v.3, p. 189-218, 2013. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>

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

JACOB, R. S. **Avaliação ecotoxicológica por *Aliivibrio fischeri* de efluentes contaminados com sulfato de gentamicina e norfloxacino brutos e tratados**. 2014. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte. <http://hdl.handle.net/1843/BUBD-9HKF83>

JÁCOME-ACATITLA, G. et al. Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysis Mg-A calcined hydrotalcites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 277, p. 82-89, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.12.014>

JALLOULI, N. et al. UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO<sub>2</sub> catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 329-336, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.045>

JALLOULI, N. et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO<sub>2</sub>/UV-LED system. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p.976-984, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.045>

JELIC, A. et al. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n.3, p. 1165-1176, 2011.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.010>

JIANG, C. et al. Sulfate radical-based oxidation of fluoroquinilone antibiotics: kinetics, mechanisms and effects of natural water matrices. **Water Research**, v. 106, p. 507-517, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.10.025>



JÚNIOR, O. G. et al. Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: identification of transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v. 110, p. 133-140, 201. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.017>

KANAKARAJU, D. et al. TiO<sub>2</sub> photocatalysis of naproxen: effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates. **Chemosphere**, v. 139, p. 579-588, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.070>

KANAKARAJU, D. et al. Solar photolysis versus TiO<sub>2</sub>-mediated solar photocatalysis: a kinetic study of the degradation of naproxen and diclofenac in various water matrices. **Environmental Science Pollution Resolution**, v. 23, p. 17437-17448, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6906-8>

KANAKARAJU, D. et al. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 199-207, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>

KAUR, A.; UMAR, A.; KANSAL, S. K. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Applied Catalysis A: General**. v. 510, p.134-155, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.008>

KHAKI, M. R. D. et al. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 78-94, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.099>

KIM, S. et al. - Photocatalyzed destruction of organic dyes using microwave /UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> oxidation system. **Catalysis Today**, v. 164, p. 384-390, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.025>

KITSIOU, V. et al. Mineralization of the antineoplastic drug carboplatin by heterogeneous photocatalysis with simultaneous synthesis of platinum-modified TiO<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p 2409-2416, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.056>

KNIE, J. L. W.; LOPES, E.W.B. **Testes Ecotoxicológicos : métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis: FATMA/GTZ. 289 p., 2004.

KÖCK-SCHULMEYER, M.; et al. Wastewater reuse in Mediterranean semi-arid areas: The impact of discharges of tertiary treated sewage on the load of polar micro pollutants in the Llobregat river (NE Spain). **Chemosphere**, Oxford, v. 82, p. 670-678, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.005>

KOLPIN, D. W. et al. 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. <https://doi.org/10.1021/es011055j>

KOLTISAKIDOU, A. et al. Cytarabine degradation by simulated solar assisted photocatalysis using TiO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p.823-831, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.132>

KONG, X. et al. Degradation of lipid regulators by the UV/Chlorine process: Radical mechanisms, chlorine oxide radical ( $\text{ClO}^\bullet$ ) – mediated transformation pathways and toxicity changes. **Water Research**, v. 137, p. 242- 250, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.004>

KOSMA, C.I.; LAMBROPOULOU, D.A.; ALBANIS, T.A. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 804–817, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.075>

KOSTICH, M. S. et al. Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 354-359, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.013>

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R. Chemical Actinometry. **Pure Applied Chemistry**. v. 76, n. 2, p. 2105-2146, 2004.  
<http://dx.doi.org/10.1351/pac200476122105>

LAMBROPOULOU, D. et al. Degradation of venlafaxine using  $\text{TiO}_2$ /UV process: kinetic studies, RSM optimization, identification of transformation products and toxicity evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p.513-526, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.074>

LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. Optimisation of oxidations dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. **Water Research**, v. 33, n. 11, p.2511-2516, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00494-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00494-1)

LEHÓCZKI, T.; JÓZSA, E.; ÔSZ, K. Ferrioxalate actinometry with online spectrophotometric detection. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 251, p. 63-68, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.10.005>

LI, C. et al. The effect of pH, nitrate, iron (III) and bicarbonate on photodegradation of oxytetracycline in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 356, p. 239-247, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.01.004>

LI, X.; ZHENG, W.; KELLY, W. R. Occurrence and removal of pharmaceutical and hormone contaminants in rural wastewater treatment lagoons. **Science Total Environmental**, v. 445-446, p. 22-28, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.035>

LIAO, Q.N. et al. Decomposition and mineralization of sulfaquinoxaline sodium during UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 494-502, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.150>

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de água**. 2 ed. São Paulo: Átomo, 2008.

LINDQVIST, N. et al. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving Waters. **Water Research**, v. 39, n. 11, p. 2219-2228, 2005.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.003>

- LIU, N. et al. Aquatic photolysis of florfenicol and thiamphenicol under direct UV irradiation, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe(II) processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 826-834, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.055>
- LIU, S. et al. The degradation of tetracycline in a photo-electro-fenton system. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 441-448, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.057>
- LIU, Y. et al. Photochemical degradation of oxytetracycline: influence of pH and role of carbonate radical. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 113-121, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.048>
- LIU, Y. et al. Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. **Chemical engineering processes**, v. 284, p. 1317-1327, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.034>
- LOFRANO, G. et al. Municipal wastewater spiramycin removal by conventional treatments and heterogeneous photocatalysis. **Science of the Total Environment**, v. 624, p. 461-469, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.145>
- LOOS, R. et al. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 47, p. 6475-6487, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.024>
- LOU, W. et al. Study of a photocatalytic process for removal of antibiotics from wastewater in a falling film photoreactor: Scavenger study and process intensification feasibility. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v.122, p. 213-221, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.10.010>
- LUO, S. et al. Kinetic and mechanistic aspects of hydroxyl radical-mediated degradation of naproxeno and reaction intermediates. **Water Research**, v. 137, p. 233-241, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.002>
- LUTTERBECK, C. A. et al. Degradation of 5-FU by means of advanced (photo) oxidation processes: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub> – Comparison of transmittion products, ready biodegradability and toxicity. **Science of the total environment**, v.527-528, p.232-245, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.111>
- MA, J. et al. Photodegradation of gemfibrozil in aqueous solution under UV irradiation: kinetics, mechanism, toxicity and. Degradation pathways. **Environmental Science Pollution Research**, v.23, p. 14294-14306, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6451-5>
- MACHADO, A. E. H. et al. **Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion**. Capítulo 19, “ Solar Radiation”. Ed. In Tech Rijeka, Croatia, 2012. <https://doi.org/10.5772/34849>
- MACHADO, K. C. et al. A preliminar Nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v.572, p. 138- 146, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>

MAHAJAN, A. A.; THAKERA, A.K.; MOHANRAJ, K. LC, LC-MS/MS Studies for the Identification and Characterization of Degradation Products of Hydrochlorothiazide and Establishment of Mechanistic Approach towards Degradation. **Journal Brazilian Chemistry**, v. 23, n. 3, p. 445-452, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532012000300010>

MALATO, S. et al. Descontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 15-23, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.017>

MAMANE, H. et al. The role of physical and operational parameters in photocatalysis by N-doped TiO<sub>2</sub> sol-gel thin films. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, p. 159-169, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.018>

MARCELINO, R. B. P. et al. Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 762-773, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3033-2>

MÁRQUEZ, G. et al. Integration of ozone and solar TiO<sub>2</sub>-photocatalytic oxidation for the degradation of selected pharmaceutical compounds in water and wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 136, p. 18-26, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.08.024>

MARSIK, P. et al. Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the watercourses of Elbe basin in Czech Republic. **Chemosphere**, v. 171, p. 97-105, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.055>

MARSON, E. O. **Degradação de cloranfenicol por fotocatalise heterogenea em diferentes matrizes aquosas: avaliação dos parametros operacionais, toxicidade e identificação dos produtos de transformação**. 2018. 147 f. Dissertação ( Mestrado em Química) – Instituto de Química - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. <https://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1168>

MARTÍNEZ-COSTA, J. I. et al. Individual and simultaneous degradation of the antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim in aqueous solutions by Fenton, Fenton-like and photo-Fenton processes using solar and UV radiations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 360, p. 95-108, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.014>

MARTINEZ, M. S.; QUEIROZ, S. C. do N.; PIRES, J. Degradação fotooxidativa de 17- $\beta$ -estradiol presente em efluente sintético de indústria de medicamentos hormonais veterinários por processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 10, n.2, p. 1-10, 2015. <https://doi.org/10.5216/reec.V10i2.34464>

MARTINEZ, C. et al. Mechanism of degradation of Ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.142-143, p. 633-646, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.018>

MARUGÁN, J. et al. Comparative evaluation of acute toxicity by *Vibrio fischeri* and fern spore based bioassays in the follow-up of toxic chemicals degradation by photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213-214, p. 117-122, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.075>

MATAFONOVA, G. BATOEV, V. Recent advances in applications of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. **Water Research**, v. 132, p. 177-189, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.079> 0043-1354

MATTOS, I. L. et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000300015>

MELO, S. A. S., et al. Degradação de fármacos residuais por Processos de Oxidação Avançada. **Química Nova**, v. 32, p.188-197, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>

MÉNDEZ, J. A. O. et al. Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol – formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 63–73, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.032>

MERIBOUT, R. et al. Photocatalytic degradation of antiepileptic drug carbamazepine with bismuth oxychlorides (BiOCl/AgCl composite) in water: Efficiency evaluation and elucidation degradation pathways . **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 328, p. 105-113, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.04.024>

MICHAEL, L. et al. Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono) photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.147, p. 1015-1027, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.035>

MIRALLES-CUEVAS, S. et al. Pharmaceutical Removal from Natural Water by Nanofiltration Combined with Advanced Tertiary Treatments (Solar Photo-Fenton, Photo-Fenton-like Fe(III)-EDDS Complex and Ozonation), **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 515-522, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.006>

MIRZAEI, A. et al. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide- based photocatalytic degradation: a review. **Sustain. Cities Soc.**, v. 27, p. 407-418, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2016.08.004>

MIYASHIRO, T.; RUBY, E. G. Shedding light on bioluminescence regulation in *Vibrio fischeri*. **Mol Microbiol.**, v. 84, n. 5, p. 795-806, 2012. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2958.2012.08065.x>

MOLINARI, A. et al. Degradation of emerging concern contaminants in water by heterogeneous photocatalysis with Na<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 9-17, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.031>

MOLINARI, R. et al. Degradation of the drugs gemfibrozil and Tamoxifen in pressurized and de pressurized membrane photoreactors using suspended polycrystalline TiO<sub>2</sub> as catalyst. **Journal of Membrane Science**, v.319, p. 54-63, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.033>

MONDAL, S. K.; SAHA, A. K.; SINHA, A. Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1203-1214, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.091>

MONTEAGUDO, J. M. et al. Optimization of pharmaceutical wastewater treatment by solar/ferrioxalate photo-catalysis. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 210-219, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.013>

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217-261, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>

MURGOLO, S. et al. A new supported TiO<sub>2</sub> film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 103-111, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.125>

MUROV, S. L. Handbook of Photochemistry . New York: Marcel Dekker, 1973, 119 p. [ISBN-10: 0824761642; ISBN-13: 978-0824761646](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.014)

NADAIS, H. et al. Bio-electro-Fenton process for the degradation of Non Steroidal Anti-inflammatory Drugs in wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 401-410, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.014>

NAGEL- HASSEMER, M., E. et al. Processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Como pós tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000500007>

NEGUI, N.; KRISHNAN, N. R.; KUMAR, M. Analysis of metronidazole removal and micro-toxicity in photolytic systems: Effects of persulfate dosage, anions and reactor operation mode. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 754-761, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.072>

NEZAR, S.; LAOUFI, N. A. Electron acceptors effect on photocatalytic degradation of metformin under sunlight irradiation. **Solar Energy**, v. 164, p.267-275, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.065>

NGUYEN, A. T.; JUANG, R-S. Photocatalytic degradation of p-chlorophenol by hybrid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> in aqueous suspensions under UV irradiation. **Journal of Environmental Management**, v. 147, p. 271-277, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.023>

NOGUEIRA, A. A. **Biofiltração e Oxidação Avançada para o Tratamento Terciário e Reuso de efluente de Refinaria de Petróleo**. 2013. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. [https://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe\\_m/AndreAlmeidaNogueira.pdf](https://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_m/AndreAlmeidaNogueira.pdf)

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

<https://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate.

**Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.10.001>

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Y. Generation and Detection of reactive Oxygen Species in Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 117, p. 11302-11336, 2017.

<https://doi.org/1021/acs.chemrev.7b00161>

OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater descontamination: A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>

OLIVEIRA, H. G. et al. Remediation of 17- $\alpha$ -ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> electrodes irradiated by solar Simulator. **Water Research**, v. 72, p. 305-314, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.042>

OSORIO, V. et al. Concentration and risk of pharmaceuticals in freshwater systems are related to the population density and the livestock units in liberian. **Science Total Environmental**, v. 540, p.267-277, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.143>

OTURAN, M. A. et al. Oxidative degradation of herbicide Diuron in aqueous médium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v.171, p. 127-135, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.072>

OU, H-S. et al. Degradation of ciprofloxacin by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via multiple-wavelength ultravioleta light-emitting diodes: effectiveness, intermediates and antibacterial activity.

**Chemical Engineering Journal**, v. 289, p. 391-401, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.006>

PABLOS, C. et al. Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-A/TiO<sub>2</sub> and UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Water Research**, v. 47,

p.1237-1245, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.041>

PAIVA, V. A. B. et al. Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering** , v.6, p. 1086-

1092, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.013>

PAL, A. et al. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. **Science Total Environmental**, v. 408, p. 6062-6069, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>

PANIAGUA, C. E. S. **Degradação simultânea dos fármacos genfibrozila, hidroclorotiazida e naproxeno pelos processos TiO<sub>2</sub>/UV-A, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-A e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C em diferentes matrizes aquosas.** 2018. 159 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.799>

PATROLECO, L. et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.035>

PEREIRA, A. M. P. T.; et al. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. **Environmental Research**, v. 136, p. 108-119, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.09.041>

PERES, M. S. **Processos oxidativos avançados na remoção da toxicidade e da atividade antimicrobiana de uma solução de ofloxacina.** 2014, 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014. Disponível e: [repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/258086/1/Peres\\_MarcelaSouza\\_M.pdf](repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/258086/1/Peres_MarcelaSouza_M.pdf)

PERISIC, D. J. et al. Removal of diclofenac from water by zeoliteassisted advanced oxidation processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology a Chemistry**, v. 321, p. 238-247, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.01.030>

PERINI, J. A. L. et al. Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluente after, biological treatment via photo-Fenton process under ultravioleta germicidal irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.224, p. 761-771, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.021>

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3- 27, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>

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

POYATOS, J. et al.,. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. **Water Air Soil Pollution**, v. 205, p. 187-204, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>



PRADOS-JOYA, G. et al. Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultravioleta radiation. **Water Research**, v. 45, p. 393-403, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.015>

QUIÑONES, D. H. et al. Application of solar photocatalytic ozonation for the degradation of emerging contaminants in water in a pilot plant. **Chemical Engineering Journal**, v.260, p.399–410, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.067>

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, p. 831-841, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.043>

RAYAROTH, M. P.; ARAVIND, U. K.; ARAVINDAKUMAR, C. T. Photocatalytic degradation of lignocaine in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Mechanism of degradation and mineralization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 3556-3564, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.050>

REAL, F. J. et al. Oxidation, of hydrochlorothiazide by UV radiation, hydroxyl radicals and ozone: kinetics and elimination from water systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 72-78, 2010. <https://10.1016/j.jece.2010.03.009>

REIS, B. G. **Avaliação da eficiência de processos avançados na remoção de toxicidade de lixiviado de aterro sanitário**.2014. 172 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente) - Escola de Engenharia - Programa de Pós- Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos - Univerisdade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014. <http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/1075M.PDF>

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants de fi ned in the recently launched Directive 2013/39 / EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015. <https://doi.org/10.3390/ijerph120809542>

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>

RICARDO, I. A. **Influência das espécies de ferro e matrizes aquosas na degradação do antibiotico cloranfenicol pelo processo foto-Fenton: identificação dos produtos de transformação**. 2017. 101 f. (Mestrado em Química) –Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2017.85>

RICHARDSON, M. L.; BOWRON, J. M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environmental. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 37, p. 1-12, 1985. <http://doi/10.1111/j.2042-7158.1985.tb04922.x>

RIDRUEJO, C. et al. Eletrochemical oxidation of anesthetic tetracaine in aqueous médium: influence of the anode and matrix composition. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p.811-819, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.139>

RICARDO, I. A. et al. Degradation and initial mechanism pathway of chloramphenicol by photo-Fenton process at circumneutral pH. **Chemical Engineering Journal**, v. 339, p. 531-538, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.144>

RICARDO, I. A. et al. Chloramphenicol photo-Fenton degradation and toxicity changes in both surface water and a tertiary effluent from a municipal wastewater treatment plant near-neutral conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 763-770, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.169>

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>

ROCHA, R. S. et al. Desenvolvimento e avaliação de eletrodos de difusão gasosa (EDG) para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in situ e sua aplicação na degradação do corante reativo azul 19. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 1961-1966, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012001000014>

RODRIGUES-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment Technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361-380, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>

RODRIGUES-SILVA, C. et al. Degradation of flumequine by photocatalysis and evaluation of antimicrobial activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 46-52, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.002>

ROGERS, I. H.; BIRTWELL, I. K.; KRZYNYSKI, G. M. Organic extractables in municipal wastewater of Vancouver, British Columbia. **Canadian Journal Water Pollution Research**, v. 21, p. 187-204, 1986. ISSN: 0706-6457

ROSAL, R. et al. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, p. 578-588, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.004>

RUEDA-MÁRQUEZ, J.J. et al. Post-treatment of refinery wastewater effluent using a combination of AOPs (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis and catalytic wet peroxide oxidation) for possible water reuse. Comparison of low and medium pressure lamp performance. **Water Research**, v. 91, p. 86-96, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.051>

RUSSO, D. et al. Removal of antiretroviral drugs stavudine and zidovudine in water under UV<sub>254</sub> and UV<sub>254</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes: Quantum yields, kinetics and ecotoxicology assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 349, p. 195-204, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.052>

SÁGI, G. et al. The impact of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the role of mineralization in biodegradation or ecotoxicity assessment of advanced oxidation processes. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 144, p. 361-366, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.09.023>

SAHEL, K. et al. Hydrogen peroxide and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 188, p. 106-112, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.044>

- SANTOKE, H.; COOPER, W. J. Environmental photochemical fate of selected pharmaceutical compounds in natural and reconstituted Suwannee River water: Role of reactive species in indirect photolysis. **Science of the Total Environment**, v.580, p.626-631, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.008>
- SANTOS, J. L. et al. Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four treatment plants in Seville (Spain). **Journal Hazard Materials**, v. 164, p.1509-1516, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.073>
- SANTOS, L. V. de S.; MEIRELES, A. M.; LANGE, L. C. Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Environmental Management**, v.154, p. 8-12, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.021>
- SANTOS L. H. M. L. M. et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal Hazard Materials** v. 175, p. 45–95, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>
- SARKAR, S. et al. Degradation of strone in water and wastewater by various advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 16-24, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.078>
- SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical reviews**, v. 114, p. 9919–9986, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
- 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. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3958-3>
- SECRÉTAN, P. H. et al. Pemetrexed degradation by photocatalytic process: Kinetics, identification of transformation products and estimation of toxicity. **Science of the Total Environment**, v. 624, p. 1082-1094, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.182>
- SHU, Z. et al. Photodegradation of emerging micropollutants using the médium-pressure UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation Process. **Water Research**, v. 47, p. 2881-2889, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.045>
- SILVA, D. A. et al. Optimization of nimesulide oxidation via a UV-ABC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment process: Degradation products, ecotoxicological effects, and their dependence on the water matrix. **Chemosphere**, v. 207, p. 457-468, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.j.chemosphere.2018.05.115>
- SILVA, J. C. C. et al. Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. **Jornal of Mass Spectrometry**, v.49, p. 145–153, 2014. <https://doi.org/10.1002/jms.3320>

SILVA, L. P.; LOURENCAO, B. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação voltamétrica simultânea de besilato de anlodipeno e hidroclorotiazida em amostras de urina sintética utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro. **Química Nova**, v. n., p. 1-6, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150077>

SIM, W-J. et al. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. **Chemosphere**, v. 82, p. 179–86, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.026>

SIMÕES, A. S. de M. **Estudo da degradação de microcontaminantes em efluentes por radiação ultravioleta e processo oxidativo foto-fenton**. 2013. 117f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2013. Disponível em : <http://tede.biblioteca.ufpb.br/handle/tede/7099>

SINGH, K. P. et al. 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. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-014-3881-8>

SIRTORI, C. et al. Photolysis of flumequine: identification of the major phototransformation products and toxicity measures. **Chemosphere**, v. 88, p. 627-634, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.047>

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª Edição norte-americana**. São Paulo, SP: Editora Thomson, 2006. cap. 8. p. 200.

SOUSA, M. A. et al. Suspended TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluente using a solar pilot plant with CPCs. **Chemical Engineering Journal**, v. 198-199, p. 301-309, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.060>

STARLING, M. C. V. M. et al. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. XX-, p. XX-XX, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>

STRINI, A. et al. Low irradiance photocatalytic degradation of toluene in air by screen-printed titanium dioxide layers. **Thin Solid Films**, v. 545, p. 537–542, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.032>

STUMPF, M. et al. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, p. 135 - 141, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00339-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00339-8)

TABAK, H. H.; BUNH, R. L. Steroid hormones as water pollutants. I. Metabolismo of natural and synthetic ovulation-inhibiting hormones by microorganisms of activated sludge and primary settled sewage. **Developments in Industrial Microbiology**, v. 11, p. 367-376, 1970.

TAMMARO, M. et al. UV treatment for the removal of bromate formed during ozonation of groundwater: influence of the oxidation process on the removal efficiency. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p.3292-3302, 2016.

<https://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.036>

TAMBOSI, J. L. et al. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment (STP). **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 411 -420, 2010.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000200032>

TEIXEIRA, C. P. DE A. B.; JARDIM, W. DE F. Processos de Oxidação Avançada. **Caderno temático, v. 3, p.83 - Laboratório de Química Ambiental – LQA: 2004.** Disponível em: [lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf](http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf)

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v.32, p.3245-3260, 1998.

[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2)

THAKUR, R. S.; CHAUDHARY, R.; SINGH, C. Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: A review. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 2, n. 4, p. 042701, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.3467511>

THANEKAR, P. PANDA, M. GOGATE, P. R. Degradation of carbamazepine using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation processes. **Ultrasonics – Sonochemistry**, v. 40, p. 567-576, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.001>

TRAWINSKI, J.; SKIBINSKI, R.; SZYMANSKI, P. Investigation of the photolysis and TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – mediated photocatalysis of an antipsychotic drug loxapine – Evaluation of kinetics, identification of photoproducts, and *in silico* estimation of properties. **Chemosphere**, v. 204, p. 1-10, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.022>

TREBSE, P. et al. Transformation of avobenzone in conditions of aquatic chlorination and UV-irradiation. **Water Research**, v. 101, p. 95-102, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.067>

TROVÓ, A. G. et al. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. **Chemosphere**, v. 77, p. 1292-1298, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.065>

TURKAY, O. et al. Electro-oxidation of cytostatic drugs: Experimental and theoretical identification of by-products and evaluation of ecotoxicological effects. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1820-1827, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.105>

UMAR, A. A. et al. Highly-reactive AgPt nanofern composed of 001-faceted nanopyramidal spikes for enhanced heterogeneous photocatalysis application. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 41, p. 17655-17665, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4TA03518F>

URBANO, V. R. et al. Influence of pH and ozone dose on sulfaquinoxaline ozonation. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 224-231, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.019>

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), 2016. **Contaminants of Emerging Concern**. Disponível em: <http://water.epa.gov/scitech/cec/> . Acesso em 06/06/2016.

United States Geological Survey (USGS), 2016 disponível em: <http://toxics.usgs.gov/regional/emc/index.html>. Acesso em 10/06/2016

VALCÁRCEL, Y. et al. Analysis of the presence of cardiovascular and analgic/ antiinflammatory/ antipyretic pharmaceuticals in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain. **Chemosphere**. v. 82, n. 7, p. 1062-1071, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.041>

VAN DOORSLAER, X. et al. Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in water: Chemical transformation and ecotoxicity. **Chemosphere**, v.119, p. 75–80, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.048>

VELO-GALA, I. et al. Advanced Oxidation Processes based on the use of UVC and simulated solar radiation to remove the antibiotic tinidazole water. **Chemical Engineering Journal**, v.323, p. 605-617, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.102>

VERLICCHI, P. et al. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 430, p. 109–118, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.055>

VERLICCHI, P. AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? — An overview and a discussion on perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 514, p. 467–491, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.020>

VISCO, G.; CAMPANELLA, L.; NOBILI, V., Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. **Microchemical Journal**, v. 79, n. 1, p. 185-191, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.018>

VULLIET, E.; CREN-OLIVE, C.; GRENIER-LOUSTALOT, M.F. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. **Environmental Chemistry Letters**, v. 9, p.103-114, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0253-7>

VYMAZAL, J. et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals in four full-scale constructed wetlands in the Czech Republic – the first year of monitoring. **Ecological Engineering**, v. 98, p. 354-364, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.08.010>

WANG, W. L. et al. Photocatalytic degradation of the antiviral drug tamiflu by UV-A/TiO<sub>2</sub>: kinetics and mechanisms. **Chemosphere**, v. 131, p.41-47, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.032>

WANG, W-L. et al. Synergistic effect between UV and chlorine (UV/Chlorine) on the degradation of carbamazepine: influence factors and radical species. **Water Research**, v.98, p.190-198, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.015>

WIEDMER, D. et al. Oxidative Power of aqueous non-irradiated TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suspensions: Methylene blue degradation and the role of reactive oxygen species. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 9-15, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.036>

WOJCIESZYNSKA, D. et al. Bacterial degradation of naproxen – Undisclosed pollutant in the environment. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p.157-161, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.06.023>

WRIGHT, H. B.; CAIRNS, W. L. **Ultraviolet Light**. In: Regional symposium on water quality: effective disinfection. Lima, CEPIS/OPS, 1998.

XEKOUKOULOTAKIS N.P. et al. Experimental and Modeling Studies of the Degradation of Estrogen Hormones in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions under Simulated Solar Radiation. In: **Ind. Engineering Chemical Research**, v. 51, p. 16552–16563, 2012. <https://doi.org/10.1021/ie300561b>

XU, X. Y. et al. Treatment of pharmaceutical wastewater using interior microelectrolysis/Fenton oxidation-coagulation and biological degradation. **Chemosphere**, v. 152, p. 23-30, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.100>

YANG, L. et al. Occurrence, distribution and attenuation of pharmaceuticals and personal care products in the Riverside groundwater of the Beiyun River of Beijing, China. **Environmental Science Pollutant Research**, v. 24, p.15838-15851, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8999-0>

YANG, Y. et al. Effect of matrix components on UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> advanced oxidation processes for trace organic degradation in reverse osmosis brines from municipal wastewater reuse facilities. **Water Research**, v. 89, p. 192-200, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.049>

YANG, Y. et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v.596-597, p. 303-320, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>

YOON, G. et al. Selection criteria for oxidation method in total organic carbon measurement., **Chemosphere**, v. 199, p. 453-458, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.074>

YU, H. W. et al. On-line sensor monitoring for chemical contaminant attenuation during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. **Water Research**, n. 81, p. 250-260, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.064>

YU, X. et al. Toxicity evaluation of pharmaceutical wastewater using the alga *Scenedesmus obliquus* and the bacterium *Vibrio fischeri*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 266, p. 68-74, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.012>

YU, Y.; WU, L. S. Analysis of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 89, p. 258-263, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.023>

YUAN, F. et al. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2-3, p. 1256-1263, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.040>

ZADOROZHNYAYA, O. et al. Water pollution monitoring by an artificial sensory system performing in terms of *Vibrio fischeri* bacteria. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 207, p. 1069 -1075, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.056>

ZAKERSALEHI, A.; NADAGOUDA, M.; CHOI, H. Suppressing NOM access to controlled porous TiO<sub>2</sub> particles enhances the decomposition of target water contaminants. **Catalysis Communications**, v.41, p.79-82, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.07.013>

ZHAN, S. et al. Rapid degradation of toxic toluene using novel mesoporous SiO<sub>2</sub> doped TiO<sub>2</sub> nanofibers. **Catalysis Today**, v. 225, p. 10–17, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.018>

ZHANG, Y. et al. Direct and indirect photodegradation pathways of cytostatic drugs under UV germicidal irradiation: Process kinetics and influences of water matrix species and oxidant dosing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 481-488, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.016>

ZHANG, Y. et al. Degradation of cyclophosphamide and 5-fluorouracil in water using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Kinetics investigation, pathways and energetic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 1133-1139, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.013>

ZHANG, Y. et al. Kinetics and by-products formation of chloramphenicol (CAP) using chlorination and photocatalytic oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 333, p. 85-91, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.060>

ZHAO, Y. et al. Ozonation of antidepressant and its metabolite product norfluoxetine: kinetics, intermediates and toxicity. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 951-963, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.032>

ZHONG, L.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S. Ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor environment applications: Experimental validation of the model. **Building and Environment**, v. 62, p. 155-166, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.01.009>

ZHOU, C. Photolysis of three antiviral drugs acyclovir, zidovudine and lamivudine in surface freshwater and seawater. **Chemosphere**, v. 138, p.792-797, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.033>



ZORITA, S.; MÅRTENSSON, L.; MATHIASSEN, L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden.

**Science of the Total Environment**, p. 2760 – 2770, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.030>

ZHU, Y. et al. Degradation of phenacetin by the UV/chlorine advanced oxidation process: kinetics, pathways, and toxicity evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 335,

p. 520-529, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.070>