



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VANESSA DE OLIVEIRA MARQUES CAVALCANTI

**FOTODEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS ATENOLOL E PROPRANOLOL
EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COM DIFERENTES
FONTES DE FERRO**

Recife

2021

VANESSA DE OLIVEIRA MARQUES CAVALCANTI

**FOTODEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS ATENOLOL E PROPRANOLOL
EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COM DIFERENTES
FONTES DE FERRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão.

Coorientadora: Dra. Grazielle Elisandra do Nascimento.

Recife

2021

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago,

C376f Cavalcanti, Vanessa de Oliveira Marques.
Fotodegradação dos fármacos atenolol e propranolol empregando processos oxidativos avançados com diferentes fontes de ferro / Vanessa de Oliveira Marques Cavalcanti. – 2021.
110 f.: il., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão.

Coorientador: Dra. Grazielle Elisandra do Nascimento.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia química. 2. Foto-fenton. 3. Magnetita. 4. Reações fotocatalíticas. 5. Toxicidade. I. Napoleão, Daniella Carla (Orientadora). II. Nascimento, Grazielle Elisandra do (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-67

VANESSA DE OLIVEIRA MARQUES CAVALCANTI

**FOTODEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS ATENOLOL E PROPRANOLOL
EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COM DIFERENTES
FONTES DE FERRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 23/02/2021.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Dra. Grazielle Elisandra do Nascimento (Coorientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Douglas do Nascimento Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Aos meus pais, Rômulo e Zinha e ao meu esposo Danilo.

AGRADECIMENTOS

À **DEUS**, pelo privilégio de existir, por toda a força, luz e sabedoria que me transmite para vencer os desafios diários, encorajando-me a seguir em frente.

Aos meus pais, **Rômulo Cavalcanti** e **Zinha Cavalcanti**, por todo amor, carinho e compreensão. Pelos incentivos, conselhos e apoio em tudo que realizei até hoje. Ao meu irmão **Rômulo Filho**, que mesmo sem saber, fez meus dias ficarem mais leves e engraçados com mensagens trocadas diariamente.

Ao meu esposo, **Danilo Oliveira**, pela paciência, por todo companheirismo, por todo amor. Gostaria de agradecer principalmente por acreditar tanto em mim, por torcer tanto por mim, por me fazer acreditar que tudo sempre dará certo. Obrigada!

À toda a minha família pela torcida e pela compreensão nos dias mais corridos, em especial a minha sogra **Lúcia Lima** que sempre se fez presente nesta caminhada. Também agradeço o carinho das minhas queridas tias **Ana Lúcia Melo, Edjane Melo, Cristiane Melo e Rita de Cássia Cavalcanti**.

À minha orientadora Profa. Dra. **Daniella Carla Napoleão** por todo suporte, toda paciência, toda disponibilidade. Pelos momentos de risadas e de descontrações. Pela imensa ajuda na realização deste trabalho. À minha coorientadora **Graziele Nascimento**, “minha cori”, pelo carinho e acolhimento. Sorte em ter vocês junto comigo nessa caminhada.

À amiga de anos **Rayany Rocha**, por todo carinho, suporte e parceria. Que sorte a minha carregar você no coração amiga. À amiga **Naiana Santana** que chegou e ficou. Obrigada por todas as conversas e todos os ensinamentos, você é uma pessoa admirável.

Aos companheiros do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) pela convivência. Em especial à **Alex Lucena, Maressa Santos, Beatriz Ribeiro, Rayssa Gomes, Marcos André, Ingrid Larissa e Marina Silva**. Obrigada por tantas risadas e tanta leveza nos dias mais difíceis. À professora **Marta Duarte** pela oportunidade de fazer parte da equipe do LEAQ.

Aos amigos que compartilharam comigo o primeiro e tão temido ano de curso, em especial a **Carolina Aquino**, você estará sempre em meu coração, obrigada por tanto amiga.

Aos tantos amigos que entenderam minha ausência, principalmente nos últimos dias, ao decorrer desses dois anos. Em especial à **Mayteny Lofiego**, por toda torcida e todo companheirismo.

Aos Laboratórios de Bioquímica de Proteínas (BioProt) pelas análises de toxicidade com bactérias. Aos Laboratórios de Tecnologia dos Aglomerados (LabTag), de Combustíveis

(LAC), de Tecnologia Mineral (LTM), de Micro Reatores Aplicados à Indústria Química (MRAIQ) pelas análises de caracterização da magnetita.

À FADE/UFPE e ao NUQAAPE/FACEPE pelo suporte financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Este trabalho estudou a eficiência dos POA fotoperoxidação (FP), Fenton e foto-Fenton (FF) para o tratamento da mistura dos fármacos atenolol e propranolol em solução aquosa (SA) e efluente sintético (ES). A influência do pH inicial da solução e as concentrações de H₂O₂ e de ferro utilizadas foram avaliadas a fim de determinar as melhores condições experimentais. Observou-se que, os POA homogêneos FP e FF, usando radiação UV-C, foram mais eficientes para a SA. Para FP, após 240 min, obteve-se degradações superiores a 94,5% para os λ de 215 e 280 nm, respectivamente, enquanto o FF, após 300 min, atingiu superiores 97,4% de eficiência para estes λ , respectivamente. Visando reduzir o custo operacional o POA FF foi testado em reator LED, sendo obtidos 84,3 e 65,2% de degradação após 300 min, para 215 e 280 nm. A cinética de degradação para todos os sistemas apresentou bom ajuste ao modelo cinético proposto Chan e Chu com $0,96 \leq R^2 \leq 0,99$; enquanto o modelo de He *et al.* obteve $0,61 \leq R^2 \leq 0,98$. Os ensaios de toxicidade realizados com bactérias (*E. coli* e *S. enteritidis*), indicaram uma sensibilidade aos intermediários formados por estes POA. No entanto, os ensaios com sementes (agrião, cenoura e tomilho) mostraram que a SA tratada não apresentou toxicidade. Ainda para esta matriz, verificou-se que o tratamento via POA heterogêneo (com magnetita comercial) foi eficiente apenas para radiação UV-C, com 94,8 e 100% de degradação, para os λ de 215 e 280 nm, respectivamente; embora a fonte de Fe empregada não tenha apresentado alto grau de pureza. Os dados experimentais do FF/UV-C/magnetita demonstraram que a cinética reacional seguiu um modelo de pseudo-primeira ordem; adequando-se melhor ao modelo de Chan e Chu com valores de $R^2 \geq 0,97$. Para He *et al.* obteve-se $R^2 \geq 0,77$. A SA tratada via POA heterogêneo não apresentou toxicidade para as sementes supracitadas, no entanto influenciou negativamente no crescimento das bactérias. Ao avaliar o ES por espectrofotometria de ultravioleta/visível constatou-se um deslocamento do pico de 215 nm para 209 nm. Ao tratar esta matriz, percebe-se que entre os POA homogêneos o sistema foto-Fenton/UV-C foi mais eficiente, degradando 50,6 e 96,9% dos λ de 209 e 280 nm, respectivamente, após 250 min de reação. Por outro lado, ao fazer uso do FF/UV-C/magnetita, atingiu-se 52,9 e 99,5% de degradação para 209 e 280 nm, respectivamente. Foi constatado para os dois processos um bom ajuste ao modelo cinético de Chan e Chu com $R^2 \geq 0,90$. Os dados experimentais para este POA não puderam ser descritos pelo modelo de He *et al.* visto que para 209 nm $0,63 \leq R^2 \leq 0,72$. Para esta matriz não foi evidenciada presença de toxicidade após tratamento para os organismos analisados. Ressalta-se ainda, que através de

análises cromatografia líquida de alta eficiência, foi evidenciada a completa degradação dos fármacos para as duas matrizes. Deste modo, pode-se afirmar que tratamentos selecionados demonstram uma eficiência na degradação dos fármacos.

Palavras-chaves: foto-fenton; magnetita; reações fotocatalíticas; toxicidade.

ABSTRACT

This work studied the efficiency of the photoperoxidation (PP), Fenton and photo-Fenton (PF) AOP for the treatment of the mixture of the drugs atenolol and propranolol in aqueous solution (AS) and synthetic effluent (SE). The influence of the initial pH of the solution and the concentrations of H₂O₂ and iron used were evaluated in order to determine the best experimental conditions. It was observed that homogeneous PP and PF, applying UV-C radiation, were more efficient for the AS. For PP, after 240 min, higher degradation 94.4% were obtained for the λ of 215 and 280 nm, respectively, while PF, after 300 min, reached higher 97.4% efficiency for these λ , respectively. In order to reduce the operation costs, the PF AOP was tested in an LED reactor, with 84.3% and 65.2% of degradation after 300 min, for 215 and 280 nm. The degradation kinetics for all systems showed a good fit to the proposed kinetic model of Chan and Chu with $0.96 \leq R^2 \leq 0.99$; while the model by He *et al.* obtained $0.61 \leq R^2 \leq 0.98$. The toxicity tests carried out with bacteria (*E. coli* e *S. enteritidis*), indicated a sensitivity to the intermediates formed by these AOP. However, tests on seeds (watercress, carrots, and thyme) showed that the treated AS did not present toxicity. Also, for this matrix, it was found that the treatment by heterogeneous AOP (with commercial magnetite) was efficient only for UV-C radiation, with 94.8 and 100% degradation, for the λ of 215 and 280 nm, respectively. Although the source of Fe used did not present a high degree of purity. The experimental data of the FF/UV-C/magnetite demonstrated that the reaction kinetics followed a pseudo-first order model; adapting better to the Chan and Chu model with values of $R^2 \geq 0.97$. For He *et al.* an $R^2 \geq 0.77$ was obtained. The AS treated via heterogeneous AOP did not present toxicity to the aforementioned seeds, however it negatively influenced the growth of bacteria. When evaluating the SE by ultraviolet/visible spectrophotometry, a peak shift from 215 nm to 209 nm was detected. When treating this matrix, it can be seen that among homogeneous AOP the photo-Fenton/UV-C system more efficient, degrading 50.6% and 96.9% of 209 nm and 280 nm, respectively, after 250 min of reaction. On the other hand, when using PF/UV-C/magnetite, 52.9% and 99.5% degradation was reached for 209 and 280 nm, respectively. It was found for both processes a good fit to the kinetic model of Chan and Chu with $R^2 \geq 0.90$. The experimental data for this AOP could not be described by the model of He *et al.* whereas for 209 nm $0.63 \leq R^2 \leq 0.72$. For this matrix there was no evidence of toxicity after treatment for the analyzed organisms. It should be noted that through chromatographic analysis, the complete degradation of the drugs for the

two matrices was evidenced. Thus, it can be said that selected treatments demonstrate an efficiency in the degradation of the drugs.

Keywords: photo-fenton; magnetite; photocatalytic reactions; toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura molecular do propranolol.....	27
Figura 2 -	Estrutura molecular do atenolol	28
Figura 3 -	Desenho esquemático dos reatores de bancada (a) <i>sunlight</i> , (b) UV-A, (c) UV-C e (d) LED.....	44
Figura 4 -	Espectros dos fármacos atenolol e propranolol: A) separadamente em pH natural (5-6) e da mistura e B) em mistura com diferentes faixas de pH.....	51
Figura 5 -	Cromatograma da solução aquosa dos fármacos: A) atenolol B) propranolol e C) mistura. Condições experimentais: $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$ com o fluxo de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $p = 100 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ e volume injetado de $20 \mu\text{L}$	53
Figura 6 -	Espectros da mistura dos fármacos antes e após submissão as radiações UV-A, UV-C, LED e <i>Sunlight</i> . Condições experimentais: faixa de pH 5-6, tempo = 120 min.....	54
Figura 7 -	Estudo univariado da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ empregando POA fotoperoxidação/UV-C: A) espectros ultravioleta/visível antes e após submissão ao POA e B) avaliação da influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ no percentual de degradação. Condições experimentais: faixa de pH 5-6 e tempo = 120 min.....	56
Figura 8 -	Estudo da influência da $[\text{Fe}]$ no processo foto-Fenton empregando diferentes tipos de radiações: A) $[\text{Fe}] = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e B) $[\text{Fe}] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Condições experimentais: $\text{pH} = 3-4$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo = 120 min.....	57
Figura 9 -	Influência do pH no POA foto-Fenton A) espectro de UV/Vis antes e após submissão ao POA, B) porcentagem de degradação utilizando as radiação LED e UV-C. Condições experimentais: $[\text{Fe}] = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo = 120 min.....	58
Figura 10 -	Estudo das diferentes $[\text{Fe}]$ no POA foto-Fenton: A) espectros de ultravioleta/visível utilizando radiação LED, B) percentual de degradação com radiação LED, C) espectros de UV/Vis utilizando radiação UV-C e D) percentual de degradação com radiação UV-C.....	59
Figura 11 -	Estudo da variação da $[\text{H}_2\text{O}_2]$: A) espectros de UV/Vis antes e após submissão ao POA foto-Fenton/LED, B) percentual de degradação do POA foto-	

	Fenton/LED, C) espectros de UV/Vis antes e após submissão ao POA foto-Fenton/UV-C e D) percentual de degradação do POA foto-Fenton/UV-C.....	60
Figura 12 -	Estudo da variação do volume nos POA: fotoperoxidação/UV-C e foto-Fenton UV-C e LED: A) 215 nm e B) 280 nm.....	62
Figura 13 -	Cinética de degradação da solução dos fármacos empregando POA fotoperoxidação/UV-C: A) 215 nm e B) 280 nm. Condições experimentais: $[H_2O_2] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, faixa de pH = 5-6. Foto-Fenton: UV-C C) 215 nm, D) 280 nm e LED E) 215 nm e F) 280 nm. Condições: $[H_2O_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$ (UV-C) e 40 mg.L^{-1} (LED), $[Fe] = 1 \text{ mg.L}^{-1}$ (UV-C) e 2 mg.L^{-1} (LED), faixa de pH 3-4. Para todos os casos: $T = 31 \pm 1^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$	63
Figura 14 -	Cinética de degradação da solução dos fármacos utilizando foto-Fenton utilizando radiação LED (280 nm) com $t_{75} = t_0$	64
Figura 15 -	Cromatograma da solução aquosa dos fármacos antes e após tratamento pelos POA fotoperoxidação/UV-C, foto-Fenton/UV-C e foto-Fenton/LED.....	67
Figura 16 -	DRX da magnetita comercial.....	71
Figura 17 -	Espectro de FT-IR da magnetita comercial.....	72
Figura 18 -	Microscopia eletrônica de varredura da magnetita comercial.....	73
Figura 19 -	Espectros de UV/Vis no POA Fenton heterogêneo empregando magnetita comercial como catalisador. Condições: $t = 120 \text{ min}$; $V = 50 \text{ mL}$; $[magnetita] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; pH 3-4; $[H_2O_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$	74
Figura 20 -	Espectros de UV/Vis para POA foto-Fenton utilizando radiação LED e UV-C. Condições: $t = 120 \text{ min}$; $V = 50 \text{ mL}$; $[magnetita] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; pH 3-4; $[H_2O_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; granulometria $< 0,15 \text{ mm}$	75
Figura 21 -	Estudo da $[magnetita]$ empregando POA foto-Fenton utilizando radiação UV-C: A) Espectros UV/vis antes e após submissão ao POA e B) avaliação da influência da $[magnetita]$ no percentual de degradação. Condições: $t = 120 \text{ min}$; $V = 50 \text{ mL}$; pH natural; $[H_2O_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; granulometria $< 0,15\text{mm}$	76
Figura 22 -	Estudo da $[H_2O_2]$ empregando POA foto-Fenton heterogêneo utilizando radiação UV-C: A) Espectros UV/Vis antes e após submissão ao POA e B) avaliação da influência da $[H_2O_2]$ no percentual de degradação. Condições: $t = 120 \text{ min}$; $V = 50 \text{ mL}$; $[magnetita] = 3,5 \text{ mg.L}^{-1}$; pH natural; granulometria $< 0,15\text{mm}$	77

Figura 23 -	Estudo da variação do volume no POA foto-Fenton utilizando radiação UV-C. Condições: $t = 120$ min; $V = 50$ mL; granulometria $< 0,15$ mm; $[magnetita] = 3,5$ mg.L ⁻¹ ; pH natural; $[H_2O_2] = 80$ mg.L ⁻¹	78
Figura 24 -	Cinética de degradação da solução aquosa dos fármacos empregando POA foto-Fenton com radiação UV-C: A) 215 nm e B) 280 nm. Condições experimentais: $V = 1000$ mL; granulometria $< 0,15$ mm; $[magnetita] = 3,5$ mg.L ⁻¹ ; pH natural; $[H_2O_2] = 80$ mg.L ⁻¹ ; $T = 31 \pm 1$ °C e $p = 1$ atm	79
Figura 25 -	Cromatograma da solução aquosa dos fármacos antes e após submissão ao POA foto-Fenton/UV-C heterogêneo.....	80
Figura 26 -	Resultados das degradações via foto-Fenton/UV-C empregando $[magnetita] = 3,5$ g.L ⁻¹	83
Figura 27 -	Caracterização da magnetita após uso no processo foto-Fenton através das técnicas de: A) DRX e B) MEV.....	84
Figura 28 -	Espectros do efluente sintético sem e com os fármacos atenolol e propranolol e da solução aquosa contendo os mesmos fármacos.....	85
Figura 29 -	Resultados da degradação do efluente sintético ao empregar os POA fotoperoxidação/UV-C, foto-Fenton UV-C e LED homogêneo e foto-Fenton/UV-C heterogêneo e A) Análise de varredura espectral antes e após os POA B) percentuais de degradação.....	86
Figura 30 -	Influência da $[H_2O_2]$ no POA foto-Fenton para degradação do efluente sintético: A) espectro de UV/Vis antes e após submissão ao POA homogêneo, B) percentual de degradação em cada λ do tratamento homogêneo: C) espectro de UV/Vis antes e após submissão ao POA heterogêneo e D) percentual de degradação em cada λ do tratamento heterogêneo.....	87
Figura 31 -	Influência da $[Fe]$ no POA foto-Fenton para o efluente sintético: A) espectro de UV/Vis antes e após submissão ao POA homogêneo e B) percentuais de degradação em cada λ do tratamento homogêneo. C) espectro de UV/Vis antes e após submissão ao POA heterogêneo e D) percentual de degradação em cada λ do tratamento heterogêneo	88
Figura 32 -	Cinética de degradação do efluente sintético empregando foto-Fenton: A) 209 nm (POA homogêneo); B) 280 nm (POA homogêneo). Condições	

experimentais processo homogêneo: $[H_2O_2] = 120 \text{ mg.L}^{-1}$ $Fe = 1 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 1000 \text{ mL}$; $pH 3 - 4$. E C) 209 nm (POA heterogêneo); D) 280 nm (POA heterogêneo). Condições experimentais heterogêneo: $[H_2O_2] = 160 \text{ mg.L}^{-1}$ $Fe = 1 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 1000 \text{ mL}$; $pH 5 - 6$. Para todos os casos: $T = 31 \pm 1^\circ C$, $p = 1 \text{ atm}$ 89

Figura 33 - Cromatograma do efluente sintético contendo os fármacos antes e após submissão ao POA foto-Fenton/UV-C homogêneo e heterogêneo..... 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação de produtos farmacêuticos.....	26
Tabela 2 -	Classificação convencional dos POA	30
Tabela 3 -	Componentes e concentrações do Efluente Sintético.....	50
Tabela 4 -	Parâmetros cinéticos dos modelos matemáticos propostos por Chan e Chu (2003) e He <i>et al.</i> (2016) para os POA fotoperoxidação (FP)/UV-C e foto-Fenton (FF) UV-C e LED.....	65
Tabela 5 -	Valores dos IG(%) e ICR para as sementes de agrião (<i>Nasturtium officinale</i>), cenoura (<i>Daucus carota subsp. Sativus</i>) e tomilho (<i>Thymus vulgaris</i>) para avaliação da toxicidade da solução de fármacos antes e após submissão aos POA homogêneos.....	68
Tabela 6 -	Resultados da média DO ₆₀₀ e do percentual de crescimento das bactérias <i>Escherichia coli</i> e <i>Salmonella enteritidis</i> para avaliação da toxicidade da solução de fármacos antes e após submissão aos POA homogêneos.....	70
Tabela 7 -	Valores dos IG(%) e ICR para as sementes de agrião (<i>Nasturtium officinale</i>), cenoura (<i>Daucus carota subsp. Sativus</i>) e tomilho (<i>Thymus vulgaris</i>) para avaliação da toxicidade da solução de fármacos antes e após submissão ao POA heterogêneo.....	81
Tabela 8 -	Resultados da média DO ₆₀₀ e do percentual de crescimento das bactérias <i>Escherichia coli</i> e <i>Salmonella enteritidis</i> para avaliação da toxicidade da solução de fármacos antes e após submissão ao POA heterogêneo.....	82
Tabela 9 -	Parâmetros cinéticos dos modelos matemáticos propostos por Chan e Chu (2003) e He <i>et al.</i> (2016) para os POA foto-Fenton homogêneo e heterogêneo utilizado na degradação do efluente sintético.....	90
Tabela 10 -	Valores dos IG(%) e ICR das sementes de agrião (<i>Nasturtium officinale</i>), cenoura (<i>Daucus carota subsp. Sativus</i>) e tomilho (<i>Thymus vulgaris</i>) para avaliação da toxicidade da solução de fármacos antes e após submissão ao POA homogêneo e heterogêneo na degradação do efluente sintético.....	91
Tabela 11 -	Resultados da DO ₆₀₀ média e do percentual de crescimento das	

	bactérias <i>Escherichia coli</i> e <i>Salmonella enteritidis</i> para avaliação da toxicidade do efluente sintético contendo os fármacos antes e após submissão aos POA homogêneo e heterogêneo.....	91
Tabela 12 –	Resultados da demanda química de oxigênio para a solução aquosa (SA) e efluente sintético (ES) antes e após os tratamentos.....	93

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller (Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K)
CELPE	Companhia Energética de Pernambuco
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CN	Controle negativo
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente
CRA	Comprimento da raiz total na amostra
CRC	Comprimento da raiz total no controle negativo
DO	Densidade óptica
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
ES	Efluente sintético
ETE	Estações de tratamentos de efluentes
[Fe]	Concentração de ferro
FF	Foto-Fenton
FP	Fotoperoxidação
FM	Fase móvel
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
h ν	Fonte luminosa
[H ₂ O ₂]	Concentração de peróxido de hidrogênio
[H ₂ O ₂] _{res}	Concentração de peróxido de hidrogênio residual
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
ICR	Índice de crescimento radicular
IG	Índice de germinação
LED	<i>Light emitter diode</i>
[magnetita]	Concentração de magnetita
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MHA	Meio ágar Mueller Hinton
NLDFT	<i>Non-local Density Functional Theory</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados

POP	Poluentes orgânicos persistentes
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
SA	Solução aquosa
SGA	Número de sementes germinadas da amostra
SGC	Número de sementes germinadas do controle negativo
UFC	Unidades formadoras de colônia
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	OCORRÊNCIAS DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES NO MEIO AMBIENTE	24
2.1.1	Fármacos	25
2.1.2	Propranolol	27
2.1.3	Atenolol.....	28
2.2	TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DE EFLUENTES.....	28
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	29
2.3.1	Processos homogêneos.....	31
2.3.2	Processos heterogêneos.....	34
2.4	MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETECÇÃO DE FÁRMACOS	35
2.4.1	Espectrofotometria de ultravioleta/visível	36
2.4.2	Cromatografia líquida de alta eficiência	37
2.5	CINÉTICA	38
2.6	TOXICIDADE	40
3	METODOLOGIA.....	42
3.1	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS	42
3.1.1	Análise dos fármacos por espectrofotometria de ultravioleta/visível	42
3.1.2	Análise dos fármacos via cromatografia líquida de alta eficiência	43
3.2	ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS	43
3.2.1	Estudo cinético: processos homogêneos.....	45
3.2.2	Avaliação da toxicidade: processos homogêneos	46
3.3	ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HETEROGÊNEOS	47
3.3.1	Purificação e caracterização do catalisador	47
3.3.2	Estudo de degradação: atividade catalítica da magnetita	48
3.3.3	Ensaio de reutilização do catalisador	49
3.4	EFLUENTE SINTÉTICO	49
3.5	AVALIAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51

4.1	IDENTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS	51
4.1.1	Análise por espectrofotometria de UV/Vis.....	51
4.1.2	Análise por cromatografia líquida de alta eficiência.....	52
4.2	ESTUDO DAS RADIAÇÕES: FOTÓLISE.....	54
4.3	ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO: PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS.....	55
4.3.1	Estudo da variação do volume de solução tratada	61
4.3.2	Estudo cinético: processos oxidativos avançados homogêneos	62
4.3.3	Avaliação da toxicidade: sementes e bactérias nos processos oxidativos avançados homogêneos	68
4.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HETEROGÊNEOS	70
4.4.1	Caracterização do catalisador: magnetita.....	71
4.4.2	Atividade catalítica da magnetita comercial: estudo de degradação.....	74
4.4.3	Estudo cinético: processos oxidativos avançados heterogêneos	78
4.4.4	Avaliação da toxicidade: sementes e bactérias.....	81
4.4.5	Ensaio de reutilização da magnetita.....	82
4.5	EFLUENTE SINTÉTICO: TRATAMENTOS HOMOGÊNEOS HETEROGÊNEO	85
4.5.1	Estudo cinético: efluente sintético	89
4.5.2	Estudo da toxicidade: efluente sintético	90
4.6	AVALIAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	92
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	94
5.1	CONCLUSÃO	94
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
	REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

A poluição e contaminação dos recursos hídricos decorrentes de atividades industriais tornou-se um problema que atingiu grandes proporções (TIWARI *et al.* 2017). O crescente desenvolvimento industrial tem contribuído para a detecção de várias categorias de poluentes orgânicos persistentes (POP) em diferentes matrizes como água e solo. Dentre estas categorias estão pesticidas, corantes, produtos de higiene pessoal, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e fármacos. Nesse contexto, os fármacos têm ganhado destaque, pois podem ser considerados uma ameaça à biota e aos seres humanos mesmo em baixas concentrações (ARAÚJO *et al.* 2016; BANSAL; VERMA; TALWAR, 2018; SERNA-GALVIS *et al.* 2019).

Esses produtos farmacêuticos alcançam o meio ambiente através do descarte inadequado de medicamentos, da excreção de pacientes, bem como dos efluentes das indústrias farmacêuticas sem tratamento completamente eficiente para degradação desses contaminantes (CHEN *et al.* 2019). Tendo em vista que esses compostos não são facilmente biodegradáveis, os fármacos podem persistir e permanecer no meio ambiente por tempo indeterminado. Dessa forma, reduzi-los ou até mesmo removê-los, antes que entrem em contato com os corpos hídricos naturais, é essencial para evitar a poluição dos ecossistemas (IOVINO *et al.* 2016).

Pesquisas mostram que a qualidade de muitas fontes de água já foi comprometida pela contaminação por fármacos e como consequência, a detecção destes compostos tem sido cada vez mais frequente no meio ambiente (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMOLLER, 2018; COMBER *et al.* 2018; ANTONOPOULOU *et al.* 2021). Dentre os vários grupos de medicamentos terapêuticos, os betabloqueadores estão sendo cada vez mais consumidos em todo o mundo devido ao crescimento do número de pacientes com doenças cardiovasculares. O atenolol e o propranolol estão entre os mais prescritos, para o tratamento destas doenças, e agem bloqueando a ação da noradrenalina nos receptores beta-adrenérgicos no corpo, principalmente no coração (GAO *et al.* 2020; YANG *et al.* 2019; ORTA *et al.* 2019).

A preocupação é maior com estas substâncias quando se verifica que os tratamentos convencionais (processos físicos, químicos e biológicos) aplicados nas estações de tratamento de efluentes (ETE) das indústrias não são capazes de removê-los. Nesse sentido, a presença dos fármacos em águas superficiais é uma questão ambiental que desafia os sistemas de tratamento convencionais de efluentes. Contudo, as unidades de ETE são projetadas para reduzir a carga de poluentes orgânicos, não objetivando especificamente a remoção de

fármacos nem de outros compostos refratários (ZHU *et al.* 2018; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013; BELTRAME *et al.* 2016).

Apesar de alguns avanços, a taxa de biodegradabilidade de fármacos frente aos tratamentos convencionais de efluentes ainda permanece a desejar, fazendo-se necessário o emprego de processos mais efetivos. Neste sentido, os processos oxidativos avançados (POA), vêm se destacando como uma alternativa capaz de promover a degradação dos fármacos. Estes processos apresentam como vantagem a capacidade de degradar o contaminante por meio de reações químicas, através da oxidação dos compostos orgânicos (MIRZAEI *et al.* 2017; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMOLLER, 2018).

A maioria dos POA têm se mostrado uma alternativa viável em relação a seu custo/benefício. Tais processos são caracterizados por reações químicas intermediadas por radicais hidroxila, oriundos de um forte agente oxidante, geralmente o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), tendo em vista seu alto potencial de redução. Estes reagem com a maioria dos compostos orgânicos, conseguindo assim degradar poluentes recalcitrantes (GAO *et al.* 2020; YANG *et al.* 2019; MOREIRA *et al.* 2017; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Em linhas gerais, esses processos podem ser classificados de acordo com as fases reativas em homogêneos, tais como fotoperoxidação, processos Fenton e foto-Fenton, e em heterogêneos caracterizados pela presença de catalisadores sólidos não solúveis em água, podendo ser Fenton, foto-Fenton e fotocatalise heterogênea. Ou ainda, caracterizados pela forma com que se dá a geração de radicais hidroxilas, sendo químico, eletroquímico, sonoquímico ou fotoquímico (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; STEFAN, 2018; SHI *et al.* 2018).

Contudo, a degradação dos contaminantes orgânicos via POA pode originar espécies químicas intermediárias com características mais tóxicas ao meio ambiente (WOLINSKA *et al.* 2016). Assim, torna-se necessário a realização de testes para avaliar o efeito tóxico do tratamento. Os resultados de tais testes se baseiam nas respostas oferecidas por organismos como bactérias, microcrustáceos, plantas e peixes, quando expostos aos contaminantes (VACCHI *et al.* 2016; GUPTA, 2016; MIRALLES-CUEVAS *et al.* 2017).

Diante do exposto, tendo em vista a aplicação em processos de tratamentos de efluentes farmacêuticos, o presente trabalho teve por objetivo estudar um tratamento via POA para duas matrizes (solução aquosa e efluente sintético) contendo a mistura dos fármacos atenolol e propranolol. O presente trabalho teve ainda como objetivos específicos:

- Avaliar através de estudo preliminar qual o POA homogêneo (fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton) conduz a uma maior eficiência de degradação para os fármacos em

estudo, bem como que tipo de radiação será a mais adequada (*sunlight*, UV-A, UV-C e LED);

- Determinar a melhor condição de trabalho para o POA homogêneo mais eficiente, avaliando as variáveis que se aplicarem: concentração de ferro ([Fe]), concentração de peróxido de hidrogênio ($[H_2O_2]$) e pH;
- Realizar estudo cinético para o tratamento homogêneo que apresentar melhor eficiência na degradação da solução aquosa dos fármacos em estudo, monitorando seus valores de concentrações ao longo do tempo;
- Caracterizar o catalisador heterogêneo, magnetita, pelas técnicas de difração de raios-X (DRX); espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV); Adsorção/Dessorção de N_2 (BET);
- Verificar a eficiência dos POA, Fenton e foto-Fenton heterogêneos, na degradação dos fármacos em solução aquosa, analisando a influência das variáveis: pH, tamanho da partícula do catalisador, concentração do catalisador ([magnetita]) e $[H_2O_2]$;
- Acompanhar a cinética de degradação dos fármacos para o sistema heterogêneo que se apresentar como o mais eficiente monitorando seus valores de concentrações;
- Estudar a toxicidade da solução contendo os fármacos antes e após submissão aos melhores tratamentos (homogêneo e heterogêneo), utilizando sementes e bactérias;
- Aplicar os tratamentos selecionados (homogêneo e heterogêneo) a um efluente sintético e otimizar os parâmetros operacionais para esta matriz;
- Realizar estudo cinético e de toxicidade para o efluente sintético, empregando as condições operacionais mais adequadas;
- Verificar possível formação de intermediários para as duas matrizes estudadas, empregando os tratamentos selecionados, através de análise de cromatografia líquida de alta eficiência;
- Analisar a redução DQO após os tratamentos selecionados (homogêneo e heterogêneo) tanto para solução aquosa como para o efluente sintético.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A água potável é um bem fundamental a vida, seu acesso é um direito humano essencial e indispensável. Até onde se sabe, a Terra é o único lugar no universo agraciado com abundância de água em estado líquido. No entanto, nos últimos anos, o desperdício, a escassez e a busca por água potável representam um desafio crescente à proteção do meio ambiente e ao desenvolvimento humano (MAIA, 2017; EARLE, 2018).

Em todo o mundo, as demandas resultantes do crescimento populacional têm ocasionado poluição em larga escala. No cotidiano, o homem vem desenvolvendo cada vez mais, novas tecnologias, fórmulas, medicamentos e produtos a fim de melhorar sua qualidade de vida (NGUYEN *et al.* 2020). Entretanto, o resultado dessa evolução tem gerado, muitas vezes, vários problemas relacionados com a saúde dos seres vivos, bem como com a preservação do meio ambiente (RODRIGUEZ-NARVAEZ *et al.* 2017).

Garantir e manter a qualidade dos recursos hídricos à medida que as atividades antropogênicas se expandem tornou-se um desafio para a sociedade (MELLO *et al.* 2020). Este desafio é constantemente intensificado pelo rápido crescimento industrial e urbano. Em particular, a utilização e ampla produção de poluentes orgânicos persistentes (POP) perigosos e tóxicos desencadearam preocupações significativas devido ao seu impacto ambiental (NGUYEN *et al.* 2020).

2.1 OCORRÊNCIAS DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES NO MEIO AMBIENTE

Os corpos hídricos são utilizados de diversas formas e para diferentes fins. Contudo, existe uma finalidade que tem levado pesquisadores a se preocupar, esta se refere ao descarte inadequado de águas residuais sem nenhum tipo de tratamento ou sem um tratamento adequado. Nesse sentido, a busca por sistemas eficazes de tratamento de efluentes industriais foi se configurando como um grande desafio técnico para a comunidade científica engajada em resolver esse tipo de problema ambiental (ARAÚJO *et al.* 2016).

A contaminação ambiental dos corpos receptores ocorre mesmo quando indústrias dos mais diferentes setores possui estação de tratamento de efluentes (ETE). Quando o tratamento empregado na ETE não é eficaz, acaba-se detectando nas matrizes aquáticas a presença de poluentes orgânicos persistentes (POP). Esses poluentes formam um grupo heterogêneo de

substâncias cuja característica comum é causar efeitos adversos sobre os organismos aquáticos (AMORIM, 2015).

Dentre os vários compostos orgânicos persistentes presentes nos recursos hídricos, podem ser destacados os farmacêuticos, que atingem o meio ambiente a partir de várias fontes antropogênicas e são distribuídos nas matrizes ambientais (GAVRILESCU *et al.* 2015; TIWARI *et al.* 2017). A presença dos fármacos no meio ambiente gera preocupações para a sociedade, tendo em vista que os sérios problemas de contaminação hídrica acabam impossibilitando o uso da água para consumo humano (TIJANI *et al.* 2016; SOUSA *et al.* 2018). Desse modo, é necessário estudar e avaliar a presença dos fármacos no meio ambiente, que a cada dia são mais consumidos pela população mundial.

2.1.1 Fármacos

Fármacos ou produtos farmacêuticos são compostos químicos projetados para agregar valor à vida, visando curar e impedir a propagação de várias doenças (ROSMAN *et al.* 2018; MALETZ *et al.* 2013). Além disso, são caracterizados por apresentar uma relativa solubilidade em água e por serem quimicamente ativos podendo provocar sérios danos ambientais (GAW; BROOKS, 2015; BOXALL; KOOKANA, 2018).

No final do século XVIII, os compostos naturais eram a principal fonte medicinal para tratamento de doenças. Buscando uma produção fácil e rápida para atender às necessidades urgentes durante a Segunda Guerra Mundial, as empresas farmacêuticas concentraram suas pesquisas no desenvolvimento de análogos sintéticos de produtos terapêuticos (TIWARI *et al.* 2017). Os mesmos autores afirmaram que milhares de produtos farmacêuticos foram desenvolvidos e os números continuaram aumentando devido à sua crescente demanda.

Nesse sentido, a contaminação da água por compostos farmacêuticos foi se expandindo de maneira preocupante, atraindo considerável atenção pelo fato desses compostos não serem facilmente biodegradáveis. Deste modo, tais substâncias podem persistir e permanecer no meio ambiente por um período prolongado (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMOLLER, 2018).

Os fármacos possuem diversos grupos de compostos orgânicos, como antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, reguladores lipídicos, hormônios, β -bloqueadores, entre outros, que são classificados de acordo com suas funções e propriedades, conforme Tabela 1 (LIU; WONG, 2013; YANG *et al.* 2017).

Tabela 1 - Classificação de produtos farmacêuticos.

Classe	Compostos representantes
<i>Antibióticos</i>	Claritromicina
	Eritromicina
	Sulfametoxazol
	Sulfadimetoxina
	Ciprofloxacina
	Norfloxacina
<i>Hormônios sintéticos</i>	Cloranfenicol
	Estrona
	Estradiol
<i>Analgésicos e anti-inflamatórios</i>	Etinilestradiol
	Diclofenaco
	Ibuprofeno
	Acetaminofeno
<i>Antiepiléticos</i>	Ácido acetilsalicílico
	Carbamazepina
<i>Reguladores lipídicos de sangue</i>	Primidona
	Clofibrato
<i>β-bloqueadores</i>	Gemfibrozil
	Atenolol,
	Propranolol,
	Metoprolol,
<i>Mídia de contraste</i>	Betaxolol
	Diatrizoato
<i>Medicamentos citostáticos</i>	Iopromide
	Ifosfamida
	Ciclofosfamida

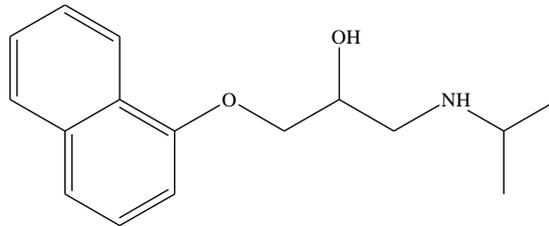
Fonte: Adaptado Liu; Wong (2013).

Entre os vários grupos de fármacos listados na Tabela 1, os medicamentos para doenças cardiovasculares, da classe dos β -bloqueadores, como o propranolol e o atenolol estão sendo muito utilizados. Isso se deve ao crescente número de pacientes que sofrem desse tipo de doença (ORTA *et al.* 2019).

2.1.2 Propranolol

O propranolol (fórmula molecular $C_{16}H_{21}NO_2$ – Figura 1) pertence à classe dos betabloqueadores, que são antagonistas dos receptores beta-adrenérgicos do corpo humano bloqueando a ação da adrenalina e da noradrenalina. Dessa forma, são geralmente empregados no tratamento de hipertensão, angina e disfunções cardíacas (YANG *et al.* 2019; CHEN *et al.* 2019). Esse fármaco é um dos betabloqueadores que possui uma toxicidade aguda elevada para a vida aquática, podendo causar danos à saúde mesmo em baixas concentrações (XIONG *et al.* 2020).

Figura 1 – Estrutura molecular do Propranolol.



Fonte: a autora (2020).

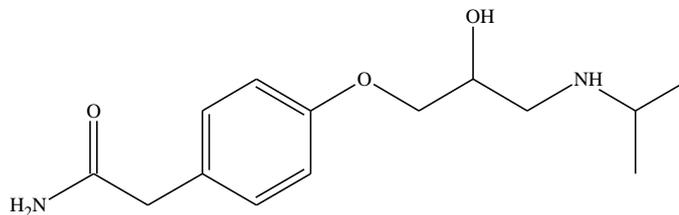
Desse modo, a contaminação hídrica por esse medicamento é uma questão bastante preocupante. Ele, assim como outros fármacos são provenientes de efluentes hospitalares, do descarte inadequado de medicamentos, da excreção de pacientes, bem como dos efluentes das indústrias farmacêuticas (LIU *et al.* 2018; ORTA *et al.* 2019; XIE *et al.* 2019). Como consequência, este tipo de medicamento tem sido frequentemente detectado nos ambientes aquáticos incluindo águas superficiais e subterrâneas. Sua permanência no meio ambiente pode se dar por períodos prolongados, o que está relacionado com as suas propriedades recalcitrantes e a baixa eficiência ou ineficiência dos métodos tradicionais de tratamento de efluentes na degradação desse composto (GAO *et al.* 2020).

Estudos também revelaram os potenciais efeitos tóxicos desse composto em peixes, crustáceos e para algas verdes. A sua interferência na fotossíntese destas algas pode ser destacada, como também, o seu efeito nas frequências cardíacas de alguns vertebrados e invertebrados. Concebendo, assim, uma preocupação substancial de sua toxicidade para os organismos aquáticos (CHEN *et al.* 2019; GAO *et al.* 2020).

2.1.3 Atenolol

Assim como o propranolol, o atenolol (fórmula molecular $C_{14}H_{22}N_2O_3$ – Figura 2) é um fármaco pertencente à classe dos betabloqueadores, pois possui como principal finalidade bloquear os receptores beta-adrenérgicos, uma vez que estes diminuem a necessidade de oxigênio e reduzem a contração dos vasos sanguíneos. Em razão disso, é indicado para o tratamento de doenças cardiovasculares como angina de peito, hipertensão, taquicardia ou infarto agudo do miocárdio (MCAY *et al.* 2017).

Figura 2 – Estrutura molecular do Atenolol.



Fonte: a autora (2020).

O atenolol, assim como outros medicamentos, tem como uma de suas características o fato de não ser totalmente metabolizado pelo corpo humano. Sendo assim, parte da quantidade ministrada no paciente é excretada pela urina, atingindo a rede de esgoto. Nesse sentido, o atenolol tem sido detectado em efluentes hospitalares e industriais, bem como em águas residuais (HU *et al.* 2019).

Esses fármacos apresentam um conjunto de características específicas que aumentam a preocupação em torno dos possíveis efeitos adversos sobre a vida dos seres vivos em geral. A degradação de produtos farmacêuticos e suas mutações durante o tratamento de águas residuais é uma atividade de grande importância (MALETZ *et al.* 2013; BARBOSA *et al.* 2016). Desse modo, faz-se necessário o emprego de um tratamento adequado para a sua eliminação (VETTORELLO *et al.* 2017).

2.2 TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DE EFLUENTES

A água é essencial para sustentar as diferentes formas de vida na Terra. Com a poluição e contaminação ambiental, a biodiversidade em ecossistemas aquáticos vem sendo ameaçada pela poluição química derivada de atividades antropogênicas. No entanto, devido ao crescente número de intervenções aplicadas aos recursos hídricos, o tratamento de

efluentes é considerado uma questão fundamental (GAFFNEY *et al.* 2015; XIONG *et al.* 2019).

As composições dos efluentes de indústrias farmacêuticas são complexas, visto que apresentam alta concentração de matéria orgânica e teor de sal elevado, sendo assim, de difícil degradação (GUO; LIU, 2017). O conhecimento da natureza do efluente é de fundamental importância para o projeto e análise de instalações de tratamento (BELTRAME *et al.* 2016).

Os tratamentos convencionais de efluentes podem ser classificados com base no tipo de processo empregado em: biológicos, físicos, químicos ou combinados. Uma outra classificação comumente utilizada diz respeito quanto ao nível de tratamento empregado sendo, os processos divididos em primários (remoção dos sólidos), secundários (redução da matéria orgânica) e por vezes, terciários (remoção dos compostos não biodegradáveis e tóxicos). Os sistemas biológicos utilizam-se de microrganismos aeróbios e anaeróbios capazes de transformar diferentes constituintes químicos tóxicos em produtos menos nocivos. Estes, por sua vez, podem ser empregados individualmente ou combinados com lodo ativado, biorreatores com membrana e reatores de biofilme de leito móvel (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013; BELTRAME *et al.* 2016).

De fato, as estações de tratamentos de efluentes (ETE) convencionais conseguem alcançar altas taxas de remoção para matérias orgânicas (superiores a 90%), porém, a taxa de biodegradabilidade de fármacos ainda permanece a desejar. Os processos físicos, como decantação, flotação, entre outros, são mais úteis como pré ou pós-tratamento do processo final, pois estes não degradam o contaminante, apenas o transfere de fase. Já os processos químicos baseiam-se na mineralização dos contaminantes através da oxidação, podendo formar subprodutos de degradação, os quais são normalmente ácidos orgânicos (SILVA *et al.* 2019; ORTA *et al.* 2019; VETTORELLO *et al.* 2017; TIJANI *et al.* 2016).

Como consequência da remoção incompleta dos fármacos utilizando os tratamentos convencionais de efluentes, surge a necessidade da implementação de tecnologias avançadas. Para combater esses contaminantes, os processos oxidativos avançados vêm sendo utilizados como uma alternativa favorável (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMOLLER, 2018).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) têm se mostrado uma alternativa viável para degradar poluentes orgânicos persistentes em relação a seu custo e benefício. São processos baseados na produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos que reagem de

maneira não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos, conseguindo degradar compostos recalcitrantes. Este radical é o oxidante mais forte conhecido perdendo apenas para o flúor, indicando assim um elevado potencial de redução (GAO *et al.* 2020; YANG *et al.* 2019; MOREIRA *et al.* 2017; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Em linhas gerais, estes processos podem ser classificados de acordo com as fases reativas (homogêneo e heterogêneo) ou pela geração de radicais hidroxilas podendo ser químico, eletroquímico, sonoquímico ou fotoquímico na presença ou ausência de luz (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Na Tabela 2 está apresentada uma lista de diferentes POA, os quais foram divididos em dois grupos: homogêneos e heterogêneos.

Tabela 2 - Classificação convencional dos POA.

Processo	Exemplo
Homogêneos	Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Fenton like: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$
	Sono-Fenton: $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Foto-Fenton: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Eletro-Fenton
	Sono-eletro-Fenton
	Foto-eletro-Fenton
	Sono-foto-Fenton
	O_3
	$\text{O}_3 + \text{UV}$
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	
$\text{O}_3 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$	
Heterogêneos	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
	$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
	$\text{TiO}_2 + \text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^0/\text{Fe}$ (ferro zero)
	$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^0/\text{Fe}$ (ferro zero)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Imobilizado nano} - \text{Fe zero}$	
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Imobilizado nano} - \text{Fe zero}$	

Fonte: Adaptado de Babuponnusami; Muthukumar (2014).

Analisando a Tabela 2, verifica-se que tantos os processos homogêneos quanto os heterogêneos podem ser realizados com ou sem radiação. Sendo assim, os POA se destacam como uma técnica eficiente de oxidação utilizada na degradação de diversos tipos de contaminantes orgânicos não biodegradáveis em matrizes aquosas, independentemente do tipo de processo utilizado, restando assim avaliar qual deles é melhor para o poluente em questão (MOREIRA *et al.* 2017).

2.3.1 Processos homogêneos

Dentre os processos homogêneos, ou seja, aqueles cujas reações químicas ocorrem em uma única fase, a peroxidação foto-assistida (fotoperoxidação) assim como as reações de Fenton, assistidas ou não por radiação, estão entre os POA mais utilizados para degradação de fármacos (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMOLLER, 2018).

Para Araújo *et al.* (2016) o processo de fotoperoxidação é uma prática que pode ocorrer naturalmente, uma vez que ele age na degradação de espécies orgânicas combinando uma fonte de radiação ultravioleta (UV) com o peróxido de hidrogênio (H₂O₂). O H₂O₂ sofre um processo de fotólise quando submetido a uma fonte luminosa, ocasionando a quebra da ligação de O-O da molécula de peróxido de hidrogênio gerando os radicais hidroxila capazes de promover a oxidação. Esse mecanismo está descrito na Equação 1.

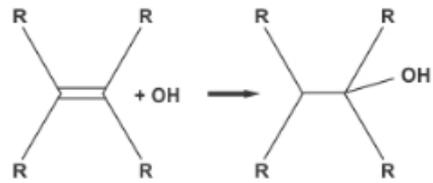


Por ser um oxidante energético, o H₂O₂ é muito utilizado em processos de degradação de compostos recalcitrantes. Os compostos orgânicos podem ser oxidados pelo radical hidroxila, através de três mecanismos básicos. O primeiro mecanismo consiste na geração de radicais orgânicos (Equação 2); posteriormente esses radicais se unem ao oxigênio molecular, gerando um radical peróxido (Equação 3). A partir daí tem-se início as reações em cadeia, que levam a degradação do composto, formando dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (BRITO; SILVA, 2012):



Em que R é um radical orgânico.

Segundo os mesmos autores, a adição eletrofílica do radical hidroxila aos compostos orgânicos que contém insaturações, resulta na origem de compostos orgânicos hidroxilados, conforme pode ser observado na Equação 4. Quando estes mecanismos anteriores não são favoráveis, às reações de transferência eletrônica acontecem conforme descrito na Equação 5 (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014):



(4)



Em que R são os radicais orgânicos e X são hidrocarbonetos clorados, respectivamente.

Para Brito e Silva (2012) as reações radicalares indesejadas (Equações de 6 a 8) podem acontecer, estas diminuem a oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais hidroxilas. Alguns fatores influenciam para que essas reações ocorram, dentre eles encontra-se a concentração de matéria orgânica a ser degradada e a capacidade de recalcitrância do contaminante. Os autores destacam ainda que a concentração de peróxido de hidrogênio também influencia na eficiência do processo, podendo agir como interceptador de radicais quando colocado em excesso.



Shankaraiah *et al.* (2017), estudaram o emprego da fotoperoxidação como alternativa no tratamento do antibiótico gemifloxacina em soluções aquosas, conseguindo promover uma degradação de 85% após 180 min. Mondal, Saha e Sinha (2018) avaliaram a aplicação da peroxidação foto-assistida por radiação ultravioleta na degradação do fármaco ciprofloxacina. Em tal estudo, os autores obtiveram uma degradação de 99% do composto citado após 40 min de tratamento.

Um outro tipo de POA largamente aplicado no tratamento de POP é o processo Fenton. De forma resumida, este processo consiste no emprego do peróxido de hidrogênio combinado com uma fonte de ferro (catalisador). Para a sua ativação não há necessidade de nenhum tipo de radiação (BARBOSA *et al.* 2016; MIRZAEI *et al.* 2017).

As reações químicas de Fenton estão presentes em seu processo a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxilas na presença de íons Fe^{2+} , em meio ácido (Equação 9). Em 1894, H. J. H Fenton reportou que na presença do H_2O_2 os íons ferrosos promovem a oxidação do ácido maleico. Esta reação acontece tendo em vista que os íons ferrosos atuam como doadores de elétrons para sistemas radicalares ocorrendo a

decomposição do radical hidroxila (Equação 10) (FENTON, 1894; GILPAVAS; DOBROSZ GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017).



Para os autores Fioreze, Santos e Schmachtenberg (2014) a oxidação do processo Fenton pode ocorrer de maneira direta, quando os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} oxidam ou reduzem diretamente a matéria orgânica. Ocorre de maneira indireta, quando estes íons atuam como catalisadores do processo de formação do radical hidroxila.

Quando a radiação, na faixa do ultravioleta (UV) ou do visível (Vis), é associada a reação de Fenton, têm-se o processo foto-Fenton. Este processo pode ser mais eficiente que o Fenton, uma vez que existe a regeneração do Fe^{2+} de forma mais rápida aumentando a capacidade de degradação de substâncias orgânicas (AMETA *et al.* 2018). Ele pode ser descrito por uma foto-redução dos íons Fe^{3+} , previamente formados pelo processo Fenton, com geração do radical hidroxila conforme mostrado na Equação 11 (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; MIRZAEI *et al.* 2017):



Em que $h\nu$ indica a presença de fótons advindos de uma fonte luminosa.

Para que os sistemas Fenton e foto-Fenton promovam um maior potencial de oxidação, três parâmetros devem ser considerados, sendo eles, a concentração dos íons de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}), a concentração de H_2O_2 e o pH do meio reacional. Estes fatores influenciam diretamente na geração dos radicais hidroxila e, conseqüentemente, na eficiência do processo de oxidação (CLARIZIA *et al.* 2017).

Wilde, Schneider e Kummerer (2017) estudaram a aplicabilidade do POA Fenton na degradação dos fármacos promazina, prometazina, clorpromazina e tioridazina; e conseguiram obter degradações de 68%, 87%, 49% e 99% respectivamente após 120 min de reação. Já Giannakis *et al.* (2017) avaliaram a aplicação do foto-Fenton na degradação do fármaco venlafaxina, após 180 min foi alcançada uma degradação de 95%. Resultado semelhante de degradação foi obtido por Paiva *et al.* (2018), ao empregar foto-Fenton na degradação dos fármacos genfibrozil, hidroclorotiazida e naproxeno após 60 min. Neste estudo os autores alcançaram uma degradação de matéria orgânica da ordem de 90 a 100%.

Embora seja observada uma alta eficiência dos tratamentos homogêneos para alguns compostos, nem sempre isso é alcançado para todos os fármacos. Em alguns casos, faz-se necessário um tempo de tratamento prolongado para atingir altos percentuais de degradação dos contaminantes, o que não é interessante para uso industrial (JAIN *et al.* 2018; SCARIA; GOPINATH; NIDHEESH, 2021). Dessa forma, uma alternativa é a aplicação de catalisadores que diminuam o tempo reacional, para isso são empregados os processos heterogêneos.

2.3.2 Processos heterogêneos

O Brasil, é o segundo maior produtor de minério de ferro do mundo, atingindo 29 bilhões de toneladas, ficando atrás apenas da Austrália (STELA; DUARTE; PEREIRA, 2020). Dessa forma, apresenta grandes barragens para concentração de resíduos, tornando-se imprescindível a investigação de novas tecnologias capazes de reutilizar esses compostos (AUGUSTO *et al.* 2018). Segundo Mirzaei *et al.* (2017), os minerais de óxido de ferro, como hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), pirita (FeS_2), que são constituintes comuns do solo, podem servir como material com um grande potencial para eliminação de contaminantes persistentes.

Nesse sentido, os processos heterogêneos, diferente dos homogêneos, utilizam catalisadores sólidos, a fim de contribuir para a degradação dos contaminantes de forma mais rápida. As reações heterogêneas visam expandir a faixa de pH operacional e reduzir os problemas associados à separação de altas doses de íons de ferro que permanecem após o tratamento (MIRZAEI *et al.* 2017; AMETA *et al.* 2018; AUGUSTO *et al.* 2018). Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos permite sua reutilização, o que por conseguinte diminui os custos de tratamento (SHI *et al.* 2018).

Na fotocatalise heterogênea a reação ocorre na superfície do catalisador (um semicondutor) e está relacionada a sua área disponível para a reação. Uma das principais vantagens desse sistema é a reutilização e recuperação do semicondutor utilizado, no entanto pode haver uma desativação dos seus sítios devido à lixiviação e aglomeração de partículas, uma vez que só os sítios da superfície se encontram disponíveis aos reagentes, exibindo uma menor atividade de degradação (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018). Contudo, muitos destes semicondutores, como o dióxido de titânio, necessitam de um suporte para que sejam empregados sem causar turvação (através da transferência de massa) a solução a ser tratada. Esta turvação é indesejada, uma vez que dificulta a penetração da radiação (MANASSERO; SATUF; ALFANO, 2017; JAFARIKOJOUR *et al.* 2018).

Por outro lado, os processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos são conceitualmente atraentes e práticos, porque não requerem a etapa de separação do catalisador do lodo como nos processos homogêneos. Para exercer o papel de catalisador da reação, são aplicados geralmente minerais de ferro (ZHU *et al.* 2018; AMETA *et al.* 2018). Para estes processos as características do catalisador, como a área superficial, porosidade, distribuição e tamanho dos poros precisam ser levadas em consideração.

Segundo Xu e Wang (2012), a magnetita (Fe_3O_4) atraiu atenção de pesquisadores devido a distribuição uniforme do tamanho dos seus poros além da sua alta área de superfície de contato. Esse óxido de ferro é um mineral de baixo custo que apresenta uma grande abundância no meio ambiente e, por isso, vem sendo empregado em estudos de POA, demonstrando uma boa atividade catalítica para essas técnicas (MUNOZ *et al.* 2015; MIRZAEI *et al.* 2017).

Assim, devido as suas propriedades específicas, como facilidade de separação em comparação com outros minerais de ferro, estabilidade, e sua reutilização, a magnetita (Fe_3O_4) atraiu muita atenção para uso nos processos de Fenton. Kakavandi *et al.* (2015) utilizaram nanopartículas magnéticas para remover o fármaco tetraciclina de uma solução aquosa. Após 180 min de exposição ao processo Fenton heterogêneo os autores conseguiram atingir uma degradação de 79,9% do contaminante em estudo. Já Pastrana-Martínez *et al.* (2015) estudaram a degradação do fármaco difenidramina através do processo foto-Fenton heterogêneo empregando a magnetita como catalisador. Os autores utilizaram uma lâmpada de mercúrio com $\lambda > 350$ nm, na qual envolvia parte da região do UV-A e o espectro visível. Eles observaram uma degradação superior a 99% para o fármaco estudado.

Na avaliação destes percentuais de degradação obtidos pelos tratamentos empregados é de suma importância a utilização de técnicas analíticas capazes de identificar e quantificar com segurança os fármacos presentes na matriz estudada.

2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETECÇÃO DE FÁRMACOS

A quantificação de produtos farmacêuticos, especialmente em amostras reais (águas de rios, lagos e efluentes), pode ser considerada um desafio analítico. Isso se deve a ocorrência de tais compostos no meio ambiente em concentrações muitas vezes da ordem de ng.L^{-1} a mg.L^{-1} . Sendo assim, é necessário dispor de tecnologias capazes de detectar e quantificar a presença desses contaminantes, permitindo assim que sejam avaliados os impactos causados ao meio ambiente (PAÍGA; SANTOS; DELERUE-MATOS, 2017;

PAÍGA *et al.* 2015; PATROLECCO *et al.* 2013). Na literatura é possível encontrar o emprego de diferentes métodos analíticos para detecção e quantificação de contaminantes farmacêuticos, como por exemplo, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (LIMA *et al.* 2017; RAOUFI; EBRAHIMI; BOZORGMEHR, 2019; XIONG *et al.* 2020) e a espectrofotometria de ultravioleta/visível (UV/Vis) (MANOLI *et al.* 2019; VERMA; HARITASH, 2019; LUCENA *et al.* 2020; NASCIMENTO *et al.* 2020).

2.4.1 Espectrofotometria de ultravioleta/visível

A espectrofotometria de ultravioleta visível (UV/Vis) é uma das técnicas mais empregadas em práticas laboratoriais. É considerada uma técnica precisa e confiável que se baseia em interações entre a luz e a matéria. Os métodos espectroscópicos de análise são baseados na medida quantitativa das propriedades de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou espécies atômicas de interesse (HAMMOND, 2014; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

Skoog, Holler e Crouch, 2009 afirmam que a espectrofotometria de UV/Vis é uma técnica simples, sendo possível empregá-la em variados trabalhos, como por exemplo, àqueles relacionados à degradação de contaminantes orgânicos, inclusive fármacos. Ahmadi *et al.* (2016) utilizaram um espectrofotômetro de UV/Vis (Agilent 8453) de feixe único para identificação da amoxicilina. Para aumentar a sensibilidade da determinação espectrofotométrica deste fármaco, os autores sintetizaram um derivado azo de amoxicilina colorido através da produção de um íon arildiazônio com comprimento de onda (λ) de máxima absorbância em 332 nm, facilitando sua identificação.

Errayess *et al.* (2017) desenvolveram uma metodologia via espectrofotometria de UV/Vis para quantificação de fármacos do grupo das sulfonamidas em amostras de água do mar. Os autores realizaram o acompanhamento dos compostos no λ de 536 nm. Esta técnica também foi utilizada por Santana *et al.* (2019) para quantificar a degradação fotocatalítica do antipsicótico clozapina sob radiação ultravioleta mediante o emprego de TiO_2 em suspensão e suportado no λ de 294 nm.

Embora seja comprovado o uso de espectrofotometria de UV/Vis para análise de fármacos, sabe-se que esta técnica não é tão eficiente na identificação de intermediários. Nascimento *et al.* (2020) usaram esses dois métodos analíticos para detecção e quantificação do fármaco paracetamol, sendo a primeira empregada para determinação das melhores

condições operacionais (visto que é mais barata e mais rápida) e a segunda para uma análise da solução final após os tratamentos otimizados.

2.4.2 Cromatografia líquida de alta eficiência

Segundo Siddiqui, Alothman e Rahman (2017), entre as diferentes técnicas cromatográficas, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) tem sido muito utilizada em análises com contaminantes farmacêuticos em matrizes ambientais. A escolha do tipo de detector consiste em uma etapa fundamental para assegurar uma boa análise. À vista disto, é possível verificar seu emprego em variados trabalhos.

Ashfaq *et al.* (2017) utilizaram duas metodologias via CLAE para identificação de dois grupos de contaminantes farmacêuticos. O primeiro grupo consistiu nos fármacos naproxeno, paracetamol, ibuprofeno, diclofenaco, amlodipina e rosuvastatina. Já o segundo grupo foi composto por ofloxacina, ciprofloxacina, sparfloxacin, moxifloxacina e gemifloxacino. Para tal, foi utilizado um equipamento de CLAE com detector de ultravioleta (UV). A fase móvel (FM) empregada para o primeiro grupo consistiu em uma mistura de acetonitrila e acetato de amônio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) (50:50); enquanto para o segundo grupo a FM consistiu em uma mistura de acetonitrila e tampão de fosfato ($5,3 \text{ mmol.L}^{-1}$) em uma razão volumétrica de 40/60. As detecções foram realizadas nos λ de 254 nm e 279 nm, para o primeiro e segundo grupos, respectivamente.

Afonso-Olivares; Sosa-Ferreir e Santana-Rodriguez (2017) desenvolveram uma metodologia via CLAE para identificação de 23 contaminantes farmacêuticos em matrizes aquáticas. Neste estudo, os pesquisadores utilizaram um equipamento com detecção por espectrometria de massas e empregaram uma fase móvel constituída por água acidificada com ácido fórmico (0,015%).

Mondal, Saha e Sinha (2018) acompanharam a degradação do fármaco ciprofloxacina através de uma metodologia via CLAE/UV empregando uma coluna C18. Os autores avaliaram a eficiência de diferentes POA empregando uma metodologia cuja fase móvel consistiu em uma mistura de tampão fosfato ($5,3 \text{ mmol.L}^{-1}$) e acetonitrila (50:50); a detecção foi realizada a 275 nm.

Hosny *et al.* (2019) utilizaram uma metodologia via CLAE/UV para identificação de três diferentes contaminantes farmacêuticos antigênicos (colchicina, probenecida e febuxostato) comumente prescritos. A fase móvel utilizada nesse trabalho consistiu em uma mistura de acetonitrila (55:45) e ácido fórmico (0,5%). Xiong *et al.* (2020) mediram as

concentrações do fármaco propranolol por CLAE equipada com uma coluna C18 (250 mm x 4,6 mm x 5 μ m, Agilent). A fase móvel era composta por dihidrogenofosfato de potássio e acetonitrila de grau cromatográfico (65:35) com fluxo de 1 mL.min⁻¹.

Uma vez compreendido que técnicas analíticas são eficazes na análise de fármacos, é de suma importância avaliar a cinética de degradação de tais compostos após submissão aos POA.

2.5 CINÉTICA

Como qualquer outro processo de tratamento que envolva reações químicas, os POA possuem um tipo de cinética reacional que, em geral, é descrita por modelos de pseudo-primeira ordem (KHUZWAYO; CHIRWA 2017). Além disso, é importante mencionar que o estudo cinético das reações é normalmente realizado sob condições operacionais previamente definidas, sendo necessária uma criteriosa avaliação dos parâmetros envolvidos, como por exemplo, quantidade de catalisador, agente oxidante e pH do meio (SARKAR; BHATTACHARJEE; CURCIO, 2015; LOPEZ-LOPEZ *et al.* 2015).

Dessa forma, sabendo que os POA homogêneos utilizados para oxidação de compostos orgânicos obedecem a uma cinética de pseudo-primeira ordem (relação C/C₀ versus tempo), a equação que representa esse sistema pode ser dada pela Equação 12.

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (12)$$

Em que, C é a concentração (mg·L⁻¹) em um dado tempo, C_0 é a concentração inicial (mg·L⁻¹) do composto; k é a constante de velocidade (min⁻¹) para o processo de degradação e t é o tempo de reação (min).

Dentre vários modelos que seguem comportamento de pseudo-primeira ordem, o proposto por Chan e Chu (2003) merece destaque por ser comumente utilizado para ajuste de dados experimentais obtidos do processo de degradação de compostos orgânicos. A fórmula para cinética reacional não-linearizada descrita por estes autores está apresentada na Equação 13.

$$C = C_0\left(1 - \frac{t}{\rho + \sigma t}\right) \quad (13)$$

Em que: C é a concentração do fármaco (mg·L⁻¹) após tratamento em um tempo reacional t (min) e C_0 é a concentração inicial do fármaco (mg·L⁻¹). O parâmetro ρ representa

a cinética reacional (min) e o σ a capacidade oxidativa do sistema (adimensional). Os coeficientes ρ e σ correspondem aos coeficientes linear e angular da reta, respectivamente.

A Equação 13 pode ser linearizada como mostrado na Equação 14, o que permite obter os valores de ρ e σ a partir da construção de gráfico.

$$\frac{t}{1 - \frac{C}{C_0}} = \rho + \sigma t \quad (14)$$

Outro modelo que segue o mesmo comportamento cinético é o proposto por He *et al.* (2016) dada pela Equação 15. Esse modelo consiste na simplificação do modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 16) adaptando a uma equação de pseudo-primeira ordem.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (15)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_r KC = KC \quad (16)$$

Em que: k é a taxa da reação de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). C é a concentração do corante (mg.L^{-1}) após tratamento em um tempo reacional t (min), enquanto C_0 é a concentração inicial do corante (mg.L^{-1}).

No ano de 2017, Cizmic *et al.* elaboraram um estudo da degradação do fármaco praziquantel utilizando fotólise direta, fotocatalise heterogênea com TiO_2 como catalisador e processos incluindo fontes de radiações UV-A e UV-C. Todos os processos exibiram uma boa adequação dos dados ao modelo de pseudo-primeira ordem, com coeficientes de regressão linear maiores que 0,99.

Lumbaque *et al.* (2019) avaliaram a degradação de oito compostos farmacêuticos, incluindo diazepam, dipirona, fluoxetina, furosemida, nimesulida, paracetamol, progesterona e propranolol em água destilada e em águas residuais simuladas. O sistema foto-Fenton assistido por irradiação solar apresentou um bom ajuste para modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Este fato foi observado a partir da obtenção de coeficientes de regressão linear (R^2) na faixa de 0,91 a 1,00. Deste modo, fica evidente a adequabilidade apresentada por modelos de pseudo-primeira ordem no estudo de degradação de fármacos ao empregar POA.

Sendo assim, a fim de se ter conhecimento do comportamento da reação, a avaliação da cinética de degradação deve ser tida como uma etapa importante a ser realizada em conjunto com o monitoramento da formação de possíveis produtos e substâncias

intermediárias derivadas do processo de degradação. Nesse sentido, torna-se necessário a realização de ensaios de toxicidade ao final do processo, uma vez que tais produtos podem ser mais tóxicos que o composto original (PAULINO; ARAÚJO; SALGADO, 2015; LEITE *et al.* 2016).

2.6 TOXICIDADE

Para avaliar a toxicidade de compostos e comprovar a eficiência do tratamento pelos POA, podem ser realizados ensaios fitotóxicos de efeito agudo em organismos vivos. A degradação dos contaminantes orgânicos por POA pode originar espécies químicas intermediárias com características mais tóxicas ao meio ambiente do que os compostos iniciais (WOLINSKA *et al.* 2016; SHARMA; ARHMAD; FLORA, 2018).

Dessa forma, é de fundamental importância o acompanhamento dessas substâncias durante a oxidação dos contaminantes, pois, podem desencadear uma série de riscos ambientais, uma vez que os compostos farmacêuticos têm efeitos danosos em todos os tipos de formas de vida. Estes efeitos estão relacionados com suas características tóxicas, podendo ser comumente encontradas em estações de tratamento de efluentes, efluentes hospitalares, esgotos domésticos, bem como em águas superficiais (HOLLMAN; DOMINIC; ACHARI, 2020; SHI *et al.* 2021).

Assim, torna-se necessário avaliar a toxicidade do meio. Os testes de toxicidade são empregados como métodos complementares às análises físico-químicas. Estes ensaios podem ser realizados em laboratórios com condições experimentais controladas e específicas, e têm como objetivo monitorar amostras que foram submetidas a algum tipo de tratamento. Os resultados se baseiam nas respostas oferecidas por organismos quando expostos aos contaminantes analisados. Para tal, utilizam-se de organismos-testes que podem representar os possíveis danos causados quando em contato com certas substâncias (VACCHI *et al.* 2016; GUPTA, 2016; MIRALLES-CUEVAS *et al.* 2017).

Dentre os organismos mais utilizados em análises de toxicidade destacam-se sementes de vegetais, algas, bactérias, microalgas e crustáceos (CHARAMBA *et al.* 2018; BALLS; COMBES; WORTH, 2019; FELICIANO *et al.* 2020; SILVA *et al.* 2020a). Os testes utilizando microrganismos, como bactérias, têm-se mostrado viáveis, tornando-se uma prática muito reproduzida nos últimos anos. Isso se deve a sua rápida e fácil aplicação, seu baixo custo, sua alta sensibilidade e reprodutibilidade (ZAIDAN *et al.* 2017).

Veloutsou, Bizani e Fytianos (2014) analisaram o crescimento e bioluminescência da bactéria marinha *Vibrio Fischeri* em soluções dos fármacos metopronolol e atenolol separadamente, após tratamento via foto-Fenton. Os autores verificaram que o metopronolol, bem como os intermediários formados após a degradação eram moderadamente tóxicos, enquanto os subprodutos advindos da degradação do atenolol apresentaram uma toxicidade ligeiramente maior, constatando assim, serem mais tóxicos que o composto original.

Napoleão *et al.* (2018) avaliaram a toxicidade de diferentes efluentes das estações de tratamento de águas residuais (ETAR) contendo fármacos (ácido acetilsalicílico, diclofenaco, dipirona e paracetamol) após tratados por POA, utilizando sementes de *Impatiens balsamina* (beijo-de-frade), *Celosia cristata* (crista de galo) e *Americano Hard* (trigo). Verificou-se que o tratamento empregado não interferiu no desenvolvimento das sementes constatando a não geração de intermediários tóxicos.

Guerra *et al.* (2019) avaliaram a toxicidade aguda de uma solução de paracetamol e amoxicilina, após tratamento via foto-Fenton utilizando o crustáceo *Artemia salina* e observaram que não houve inibição em nenhum dos casos. Desse modo, os autores constataram uma baixa toxicidade da solução dos referidos fármacos ao final do tratamento.

Marchetti e Azevedo (2020) avaliaram a toxicidade da solução de cafeína, paracetamol e ácido salicílico, após POA foto-Fenton utilizando semente de alface (*Lactuca sativa*). Os autores observaram que a solução tratada não apresentou toxicidade, mesmo tendo sido constatada a formação de intermediários.

Nascimento *et al.* (2020) analisaram a toxicidade de uma solução aquosa contendo o fármaco paracetamol, após tratamento foto-Fenton com radiação UV-C e LED, utilizando bactérias do tipo *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*. Não foi constatada inibição no crescimento da bactéria *Escherichia coli* para a solução do fármaco após submissão ao tratamento nas duas radiações testadas. Já para os ensaios utilizando as bactérias *Salmonella enteritidis*, foi observada inibição do crescimento para as amostras com valores de crescimento bacteriano inferiores ao controle negativo.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo estão descritos os materiais, reagentes e equipamentos utilizados no desenvolvimento da dissertação. Além disso, estão apresentadas as metodologias empregadas tanto na identificação e quantificação dos fármacos, quanto no tratamento dos compostos. Os ensaios de degradação das matrizes contendo atenolol e propranolol foram divididos em duas fases. Inicialmente processos homogêneos foram testados, desde uma avaliação preliminar até a definição das melhores condições para alcance dos objetivos propostos, com avaliação da cinética reacional e toxicidade das soluções antes e após o tratamento. Posteriormente, os tratamentos heterogêneos foram avaliados seguindo as melhores condições já definidas na etapa anterior. A magnetita, empregada como catalisador heterogêneo foi submetida a ensaios de caracterização de modo a avaliar suas características quanto a atividade catalítica.

3.1 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS

A determinação dos fármacos foi realizada empregando duas técnicas analíticas: espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV/Vis) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). É importante ressaltar que duas matrizes foram estudadas, a primeira constituída por uma solução aquosa contendo os fármacos atenolol e propranolol em uma concentração de 10 mg.L⁻¹ de cada. Já a segunda matriz consistiu em um efluente sintético (ES) contendo os fármacos supracitados. A escolha dos contaminantes foi realizada a partir de uma pesquisa frente ao uso de medicamentos. Godoy; Kummrow e Pamplin, (2015) realizaram uma revisão dos anti-hipertensivos investigados em diferentes compartimentos aquáticos e identificaram o propranolol e o atenolol entre os fármacos mais encontrados no meio ambiente.

Para a preparação dos padrões, tanto para análise espectrofotométrica de UV/Vis quanto cromatográfica, foram utilizados princípios ativos dos fármacos atenolol (Lote: 16D12B012) e propranolol (Lote: ALL67233) da Farmácia Globo de Manipulação.

3.1.1 Análise dos fármacos por espectrofotometria de ultravioleta/visível

Inicialmente foi realizada uma varredura espectral de 200 a 350 nm, a fim de identificar os comprimentos de onda (λ) característicos dos fármacos em estudo. De forma adicional, a fim de verificar a influência do pH no espectro da mistura dos fármacos, foram analisadas a intensidade e posição dos picos característicos variando-se o valor do pH entre 3

a 6 (pH natural da solução). Para tal, utilizou-se um espectrofotômetro de UV/Vis (Thermoscientific), onde através de análises de varredura espectral e dos valores de absorbância obtidos nos λ selecionados foi possível determinar a eficiência do tratamento. Para tal, para cada ensaio, foram realizadas leituras da solução inicial (antes do tratamento) e após o tratamento.

3.1.2 Análise dos fármacos via cromatografia líquida de alta eficiência

A análise dos fármacos via cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi realizada em equipamento da Shimadzu, com detector de ultravioleta (UV), equipado com coluna ULTRA C18, operando em modo reverso (10 μm ; 15 x 3,9 cm). Para tal, foi utilizada uma fase móvel composta por acetonitrila e uma solução de água acidificada com ácido acético a 1% em uma razão volumétrica de 45:55 e o fluxo de 1,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para garantir uma melhor resolução dos cromatogramas foram testados dois comprimentos de onda: 272 e 275 nm conforme descrito por Bright, Devi e Gunasekaran (2010); Vaikosen, Ebeshi e Joffa (2012); Morante-Zarcelo e Sierra (2012).

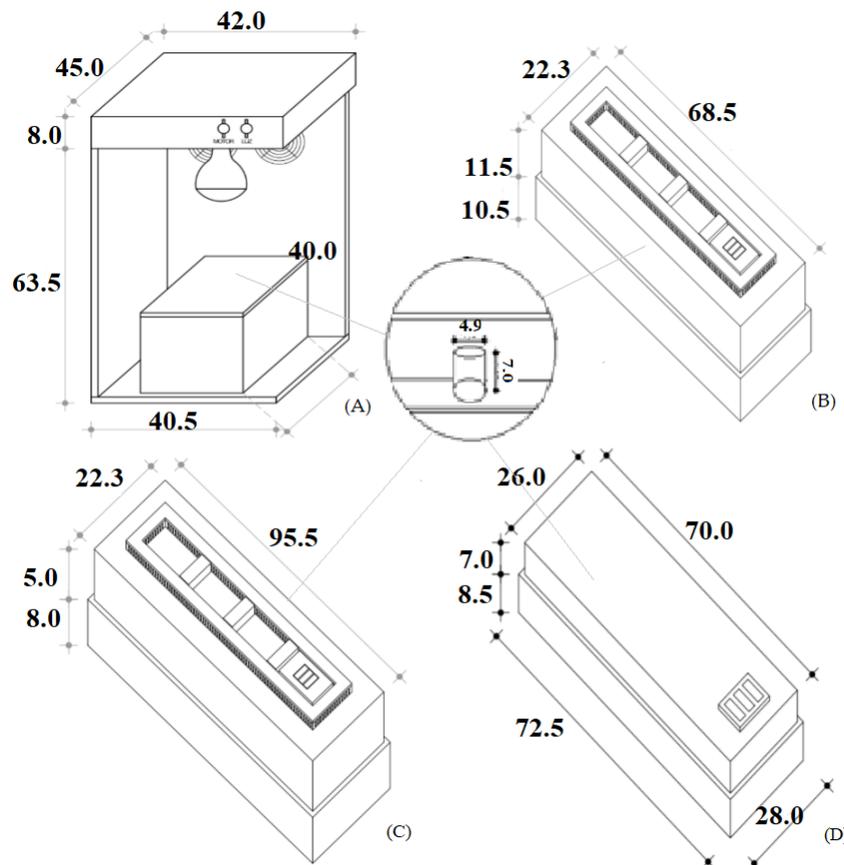
Por fim, de modo análogo ao citado na análise de espectrofotometria de UV/Vis para cada ensaio de tratamento foram feitas leituras da solução inicial (antes do tratamento) assim como a final (solução tratada) para verificação de possíveis intermediários. Após as etapas de identificação e quantificação dos fármacos, através dos métodos analíticos, iniciou-se a fase de tratamento dos fármacos em estudo utilizando processos oxidativos avançados (POA).

3.2 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS

Para os ensaios de degradação foram preparadas soluções de trabalho contendo a mistura dos fármacos atenolol e propranolol com concentração de 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 35% v/v (Êxodo), devidamente padronizado, foi utilizado como agente oxidante das reações. Como catalisador e fonte de ferro (processos Fenton e foto-Fenton) utilizou-se o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (Vetec)). Uma vez que se sabe que os processos que utilizam ferro são mais eficientes em pH ácido foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e pHmetro de bancada (Quimis) para ajuste do pH da solução de trabalho.

Nesta etapa de estudo inicial foram realizados ensaios de fotólise, expondo a solução de fármacos por um período de 120 min aos quatro tipos de radiação testadas: UV-A, UV-C, LED e solar artificial (*sunlight*). Em seguida, de modo a identificar o POA mais eficiente na degradação dos fármacos em questão foram testados os seguintes processos: fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton. Os experimentos foram realizados em batelada, sem agitação, utilizando 50 mL da solução de trabalho dispostas em béqueres de 100 mL. Nos ensaios que envolveram radiação, empregou-se reatores de bancada *sunlight* (300 W, Osram), UV-A (45 W), UV-C (90 W, Philips) e LED (30 W, FLC) (Figuras 3 (A), 3 (B), 3 (C) e 3 (D), respectivamente). Vale salientar que todos os reatores foram revestidos com folha de alumínio de modo a aumentar sua eficiência, sendo todos eles (UV-A; UV-C e LED) compostos por 3 lâmpadas dispostas em paralelo.

Figura 3 - Desenho esquemático dos aparatos dos reatores de bancada (A) *sunlight*, (B) UV-A, (C) UV-C e (D) LED.



Fonte: Adaptado de Santana *et al.* (2017), Charamba *et al.* (2018) e Nascimento *et al.* (2020).

As condições iniciais para realização dos ensaios basearam-se em estudo realizado por Lucena *et al.* (2020) em que a concentração de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) foi mantida em $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e a concentração de ferro ($[\text{Fe}]$) testada para valores iguais a 1 e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Nos processos Fenton

e foto-Fenton o pH da solução foi ajustado para 3, o qual é considerado ideal para este tipo de reação (ZHU *et al.* 2018; GIANNAKIS *et al.* 2017). O período de exposição aos POA foi de 120 min. Ressalta-se que todos os ensaios foram realizados em duplicata e que a eficiência de cada processo foi acompanhada por varredura espectral de 200 a 350 nm, sendo determinados com base na absorbância os percentuais de degradação.

De posse dos resultados obtidos, foram realizados testes adicionais de modo a determinar a melhor condição de trabalho para os sistemas homogêneos mais eficientes. Desse modo, foram feitos estudos univariados, com objetivo de verificar a eficiência do tratamento proposto em função de diferentes concentrações do catalisador e do agente oxidante.

Para a fotoperoxidação (FP) foi avaliada a concentração do agente oxidante, variando a $[H_2O_2]$ de 40 a 100 $mg \cdot L^{-1}$. Já para os processos envolvendo reações de Fenton, o estudo de otimização das variáveis aconteceu em duas etapas, a primeira variando a $[Fe]$ de 1 a 5 $mg \cdot L^{-1}$ e mantendo fixa a $[H_2O_2]$ em 100 $mg \cdot L^{-1}$. Após determinação da melhor $[Fe]$, a segunda etapa do estudo consistiu na variação das $[H_2O_2]$, utilizando a mesma faixa de variação empregada para a FP. O tempo de exposição à radiação foi determinado conforme resultado do estudo inicial. Por fim, empregando as condições de trabalho mais adequadas para aplicação dos POA, passou-se a testar a eficiência de cada processo em função de diferentes volumes de solução (50, 250, 500, 750 e 1000 mL). Em todos os casos, a eficiência do processo foi avaliada com base no percentual de degradação calculado a partir dos valores obtidos através de análise de espectrofotométrica de UV/Vis.

3.2.1 Estudo cinético: processos homogêneos

Após verificação das melhores condições experimentais para os POA homogêneos, foi realizado o acompanhamento cinético para investigar a cinética reacional do processo de degradação dos ensaios. Para tal, as amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-estabelecidos e quantificadas imediatamente. Os modelos cinéticos propostos por Chan e Chu (2003) e He *et al.* (2016) foram utilizados para verificação da adequação dos dados experimentais. Para ajuste destes modelos foi utilizado um método de regressão não-linear, por meio do software Origin 8.0. Por fim, após o último tempo do estudo cinético foi realizada análise cromatográfica para verificar se houve formação de intermediários e teste da concentração de peróxido residual. Tendo em vista a diferença das matrizes empregadas e da

fase móvel utilizada foi necessário realizar extração utilizando cartuchos do tipo Strata X (Phenomenex) conforme metodologia descrita por Napoleão *et al.* (2018).

3.2.2 Avaliação da toxicidade: processos homogêneos

Os testes de toxicidade foram realizados nas mesmas condições utilizadas no estudo cinético para os melhores sistemas homogêneo. O primeiro estudo de avaliação da toxicidade foi realizado empregando as sementes de agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*). Estas foram expostas à mistura dos fármacos antes e após os tratamentos, bem como à uma solução de ácido bórico 3% (controle positivo) e água destilada (controle negativo), empregando a metodologia descrita por Santos *et al.* (2020). Dessa forma, foram avaliados a partir da análise da germinação e do crescimento radicular em cada experimento, e a partir desses resultados foram determinados os índices de crescimento relativo (ICR) (Equação 17) e de germinação (IG) (Equação 18), conforme descrito por Young *et al.* (2012).

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (17)$$

$$IG = ICR \left(\frac{SGA}{SGC} \right) 100 \quad (18)$$

Em que: CRA é o comprimento da raiz total na amostra, CRC é o comprimento da raiz total no controle negativo, SGA é o número de sementes germinadas da amostra e SGC é o número de sementes germinadas no controle negativo.

Já o segundo estudo para avaliação da toxicidade foi realizado utilizando as bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*, as quais foram cultivadas em meio ágar Mueller Hinton (MHA) a $36 \pm 1^\circ\text{C}$. Posteriormente, as colônias foram ressuspendidas em solução salina estéril ($\text{NaCl } 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) e ajustadas turbidimetricamente para determinação da densidade óptica determinada em um λ de 600 nm (DO_{600}) para obtenção de suspensão equivalente a 10^5 unidades formadoras de colônia (UFC) por mL. As amostras foram filtradas em filtros de seringa de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) estéreis de 13 mm x 0,22 μm . O controle negativo consistiu nas células bacterianas tratadas com água ultrapura estéril. Os ensaios foram realizados com a mistura dos fármacos antes e após o tratamento, conforme descrito por Nascimento *et al.* (2018).

3.3 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HETEROGÊNEOS

Após identificação dos POA homogêneos mais eficientes, iniciou-se a segunda fase da pesquisa, com os processos heterogêneos. Para tal, a fonte de ferro utilizada foi o mineral magnetita (comercial) em sua forma bruta. Inicialmente, foi necessário purificar e caracterizar o material para então testá-lo nos ensaios de degradação. É importante ressaltar que estes experimentos de degradação foram iniciados com base nas melhores condições já estabelecidas para os processos homogêneos.

3.3.1 Purificação e caracterização do catalisador

Para remoção das impurezas do mineral utilizado, a magnetita, foi utilizada uma solução de ácido nítrico (HNO_3) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, etanol (Neon, 99,8%) e água destilada. O procedimento para purificação do material utilizado foi descrito por Diao *et al.* (2017). Assim, após secagem em estufa a $100 \pm 2^\circ\text{C}$, o catalisador foi classificado em duas granulometrias, sendo elas $< 0,15 \text{ mm}$ e entre $0,15\text{-}0,30 \text{ mm}$. Em seguida, o material preparado foi então caracterizado pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), a fim de conhecer suas fases cristalinas; espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), para conhecer sua estrutura e seus grupamentos funcionais; espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) para saber sua composição e por fim, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para assim conhecer sua morfologia. Além disso, foi realizada análise de adsorção/dessorção de N_2 de modo a se determinar a área superficial, volume e diâmetro dos poros.

Desta forma, para analisar a estrutura e as fases cristalinas da magnetita, foi utilizado um difratômetro de raios X (BRUKER D2-PHASER), com radiação $\text{Cu } \kappa\alpha$, operando em comprimento de onda de $0,15406 \text{ nm}$, com passo angular de $0,5^\circ$ e faixa angular entre 10 a 80° (2θ). A velocidade de rotação do goniômetro foi igual a 15 rpm , enquanto a velocidade de varredura foi de $1,2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$. A confecção da pastilha de magnetita a ser analisada, foi realizada em um porta amostra e, em seguida, compactada com auxílio de uma placa de vidro.

Para os ensaios de FT-IR foi utilizado um espectrômetro Bruker Vertex 70. Para tal, foram preparadas pastilhas de KBr com a amostra e o reagente na proporção de 1:20. Em seguida, a mistura permaneceu em estufa a $140 \pm 1^\circ\text{C}$ por 10 min . A pastilha foi prensada e então conduzida à análise no equipamento. O intervalo de medição na faixa do infravermelho médio variou de 3800 a 600 cm^{-1} .

A morfologia da superfície do catalisador foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura, modelo JEOL JSM-6460. O procedimento inicial consistiu na deposição da amostra em pó em um suporte com fita dupla face de carbono e cobertas por fina camada de grafite (Cressington Carbono Conter 108 Carbon/A) e, em seguida, postas em uma câmara de vácuo para obtenção das imagens. Em conjunto, para o fornecimento da composição elementar da magnetita, foi realizada a análise semi-quantitativa de energia dispersiva (EDS). Para tal, foi utilizada spot 5,5, distância de trabalho de 11,3 mm e tensão de aceleração entre 20 e 30 kV.

Por fim, a área superficial, o diâmetro médio e volume dos poros do catalisador foram obtidos através da análise de adsorção/dessorção de gás nitrogênio a 77 K, utilizando equipamento Quantachrome (NOVA Instrument). A magnetita com granulometria < 15 mm foi previamente aquecida sob vácuo a 353 K por um período de 8 h. Em seguida, através da equação padrão de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi possível calcular a sua área superficial específica, os valores do diâmetro e volume de poros foram determinados pelo modelo *Non local Density Functional Theory* (NLDFT).

3.3.2 Estudo de degradação: atividade catalítica da magnetita

A atividade catalítica da magnetita foi investigada através da degradação da solução da mistura dos fármacos atenolol e propranolol (10 mg.L⁻¹ de cada), via processos Fenton e foto-Fenton heterogêneo. Inicialmente foram realizados ensaios com o propósito de definir a granulometria adequada para obtenção de uma maior eficiência na degradação dos fármacos. Para tal, dois tamanhos de partículas foram testados (< 0,15 mm e entre 0,15–0,30 mm), empregando [magnetita] igual a 1 g.L⁻¹, com os demais parâmetros operacionais definidos após otimização do POA homogêneo. É importante salientar que foi determinada a influência da adsorção dos compostos em estudo pelo catalisador, colocando-se solução por 30 min na ausência de luz. Após este período a amostra foi analisada via espectrofotometria de UV/Vis.

Em seguida, com o objetivo de melhorar as condições de trabalho e obter maiores percentuais de degradação dos fármacos foram realizados estudos univariado de: pH inicial da solução (avaliado nas faixas de 3-4, 4-5 e 5-6), [magnetita] (de 1 a 5 g.L⁻¹) e [H₂O₂] (de 40 a 100 mg.L⁻¹). Para todos os casos, foram utilizados 50 mL da solução de trabalho dos fármacos sem agitação, sendo a eficiência do processo determinada com base no percentual de degradação obtido.

Após a definição das melhores condições experimentais, passou-se a testar a eficiência de cada processo empregando diferentes volumes de solução (50, 250, 500, 750 e 1000 mL). De modo análogo aos tratamentos homogêneos, o estudo cinético de degradação e de toxicidade foram realizados, conforme descrito no item 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente. Foram avaliados ainda, a concentração residual do peróxido de hidrogênio (fita teste de H₂O₂ (Merck)), assim como a quantidade de ferro dissolvida na solução pós tratamento, através de análise de absorção atômica. Esta análise de ferro foi realizada em espectrômetro de absorção atômica de chama (Varian AA 240 FS) no comprimento de onda de 248,3 nm, empregando uma mistura de ar-C₂H₂. Para tal, foram utilizadas duas curvas analíticas com faixa linear de trabalho de 0,04 a 1 mg·L⁻¹ e de 1 a 5 mg·L⁻¹.

3.3.3 Ensaios de reutilização do catalisador

A fim de investigar a reutilização da magnetita, o material, após cada tratamento, foi separado por filtração simples, lavado com água destilada e seco em estufa a $80 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 2 h, baseado em metodologia predita por Shi *et al.* (2018). Este estudo foi realizado nas mesmas condições estabelecidas no item anterior. É importante frisar que, após o último ciclo, o material foi caracterizado mais uma vez através das técnicas de DRX e MEV-EDS.

3.4 EFLUENTE SINTÉTICO

De modo a avaliar a eficiência dos tratamentos (homogêneo e heterogêneo) frente a segunda matriz, o efluente sintético, foram empregadas inicialmente as melhores condições operacionais obtidas para solução aquosa. A composição do ES foi baseada na literatura, conforme informações apresentadas nos trabalhos de Takdastan *et al.* (2016) e Wamba *et al.* (2019). Sendo assim, esta nova matriz foi composta por uma série de compostos orgânicos e sais inorgânicos (Tabela 3).

Tabela 3 – Componentes e concentrações do efluente sintético.

Componentes	Concentração (mg.L⁻¹)
Atenolol	10
Propranolol	10
Acetato de Sódio	20
Carbonato de Sódio	25
Carbonato de Magnésio	25
Cloreto de Sódio	25
Fosfato de Amônio	20
Glucose	15
Sacarose	25
Sulfato de Sódio	25
Ureia	20
Nitrato de Potássio	10

Fonte: a autora (2021).

Testado os processos selecionados, o estudo dos parâmetros operacionais para degradação do ES foi realizado visando aumentar a eficiência de cada um desses processos. Determinadas as melhores condições operacionais, foram realizados estudos cinéticos e de toxicidade conforme descrito nos itens 3.2.1 e 3.2.2 dos processos homogêneos, respectivamente.

3.5 AVALIAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

Por fim, visando avaliar a redução da matéria orgânica presentes nas matrizes estudadas (solução aquosa e efluente sintético) foram realizadas análises da demanda química de oxigênio (DQO) antes e após os tratamentos selecionados. A determinação deste parâmetro foi feita utilizando a metodologia número 5220D do *Standard methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visto que a gestão inadequada de águas residuais farmacêuticas pode causar impactos negativos ao meio ambiente, esse estudo propôs alternativas de tratamentos através da utilização dos diferentes tipos de POA. Dessa forma, nesse capítulo estão descritos os resultados obtidos para o tratamento dos fármacos atenolol e propranolol contidos em solução aquosa e efluente sintético.

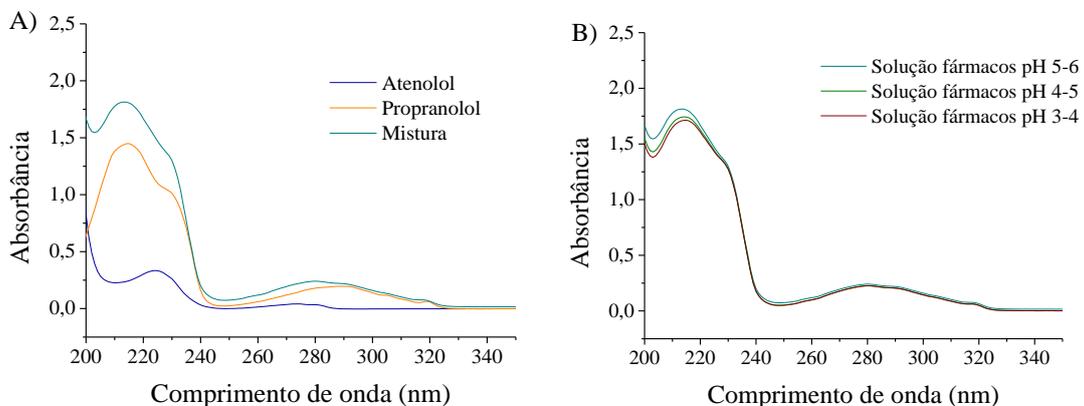
4.1 IDENTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS

Antes da realização dos ensaios de degradação via POA, a identificação dos fármacos foi realizada conforme procedimento descrito no item 3.1. Para tal, duas técnicas analíticas foram utilizadas: a primeira via espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV/Vis) e a segunda utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

4.1.1 Análise por espectrofotometria de UV/Vis

Os espectros mostrados na Figura 4A) são referentes a solução dos fármacos atenolol e propranolol em meio aquoso separadamente e em mistura. Na Figura 4B) estão apresentados os espectros da mistura dos fármacos em diferentes faixas de pH.

Figura 4 – Espectros dos fármacos atenolol e propranolol: A) separadamente em pH natural (5-6) e da mistura e B) em mistura com diferentes faixas de pH.



Fonte: a autora (2021).

Os espectros de absorção de ultravioleta/visível, dispostos na Figura 4A), mostram picos característicos dos fármacos separadamente, nos comprimentos de onda (λ) de 224 e

276 nm para o atenolol e de 215 e 286 nm para o propranolol. Wang *et al.* (2013), ao submeter uma solução contendo o fármaco propranolol a uma varredura espectral também observaram a presença de dois picos característicos nos intervalos supracitados. Já os autores Heberle *et al.* (2019), identificaram o fármaco atenolol no λ próximo a 280 nm. Ainda na análise desta figura, é possível observar a presença de dois picos característicos para a solução da mistura dos fármacos, sendo eles nos λ de 215 e 280 nm.

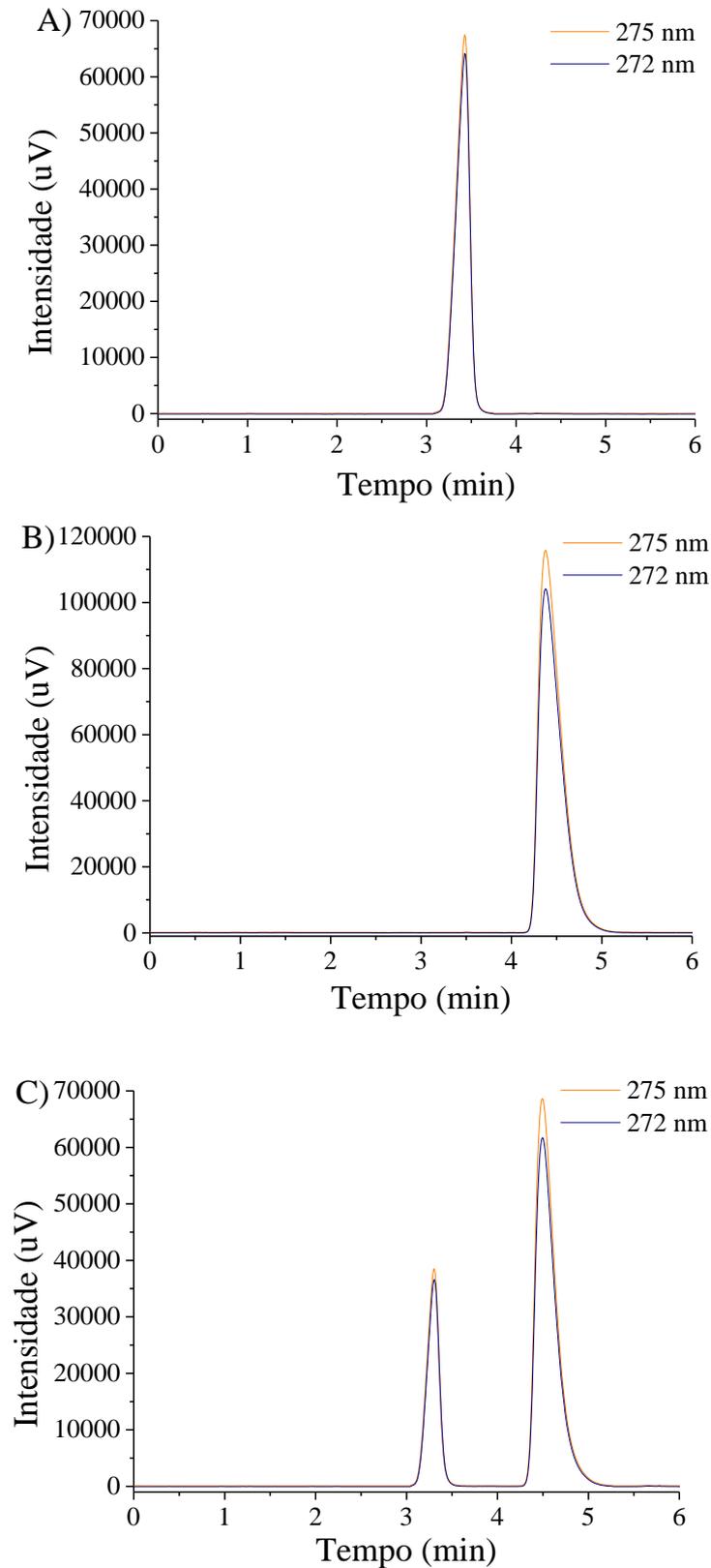
A partir da Figura 4B), observou-se que a mudança de pH não promoveu deslocamento dos picos, demonstrando a confiabilidade da quantificação nos λ escolhidos independente do pH de trabalho. Desta maneira, estes λ (215 e 280 nm) foram estabelecidos para quantificação das soluções de trabalho antes e após os processos de tratamento.

4.1.2 Análise por cromatografia líquida de alta eficiência

Os cromatogramas obtidos para a solução aquosa contendo os fármacos atenolol e propranolol, separadamente e em mistura estão mostrados na Figura 5. Nesta primeira análise foram avaliados dois λ : 272 e 275 nm.

A partir da Figura 5, observou-se uma boa seletividade do método para os dois compostos analisados. A Figura 5A) mostra que o Atenolol foi detectado em faixa de tempo de retenção característico de 3,1 a 3,7 min. Já o propranolol, Figura 5B), foi detectado entre 4,1 e 4,9 min. Esse comportamento também foi observado por Raoufi, Ebrahimi e Bozorgmehr (2019), que detectaram estes mesmos fármacos na faixa de tempo supracitada. Ainda na análise da Figura 5, nota-se que os picos característicos da solução em estudo apresentaram-se de formas similares para os dois λ analisados, com maior intensidade para o de 275 nm.

Figura 5 – Cromatograma da solução aquosa dos fármacos: A) atenolol B) propranolol e C) mistura. Condições experimentais: $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$ com o fluxo de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $p = 100 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ e volume injetado de $20 \mu\text{L}$.

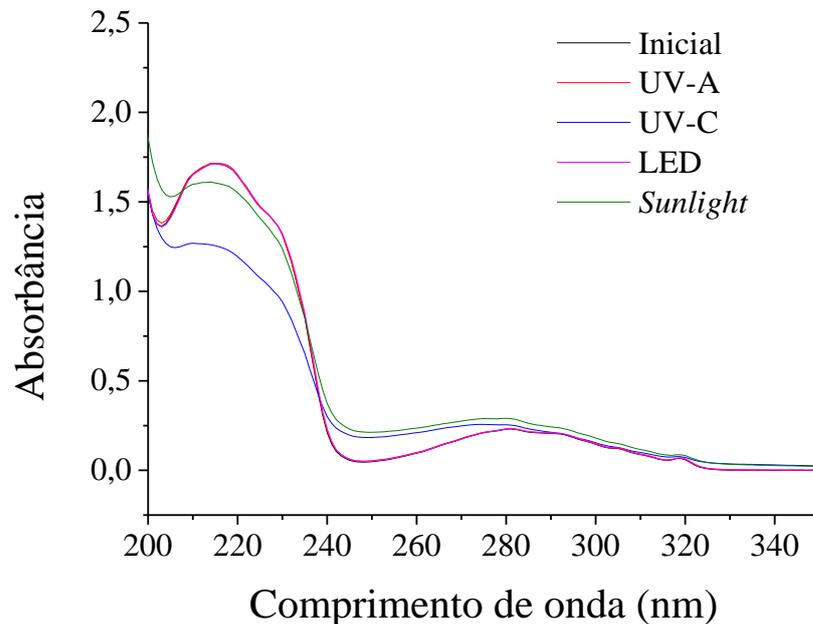


Fonte: a autora (2021).

4.2 ESTUDO DAS RADIAÇÕES: FOTÓLISE

Para o estudo de degradação dos fármacos em solução aquosa, inicialmente foram conduzidos ensaios para avaliar apenas a contribuição da radiação (fotólise). Conforme mostrado na Figura 6, quatro radiações foram testadas.

Figura 6 – Espectros da mistura dos fármacos antes e após submissão as radiações UV-A, UV-C, LED e *Sunlight*. Condições experimentais: faixa de pH 5-6, tempo = 120 min.



Fonte: a autora (2021).

Através da Figura 6 pode-se verificar que o processo de fotólise não foi eficiente após 120 min de tratamento, principalmente para as radiações UV-A e LED onde não foi observada degradação nos dois λ analisados. As radiações UV-C e *sunlight* conseguiram apenas degradações no λ de 215 nm, com percentuais de 26,7 e 6,3%, respectivamente. Dessa forma, pode-se afirmar que não houve contribuições significativas do processo fotolítico nas radiações estudadas com exceção da UV-C.

De modo a entender o porquê de algumas radiações serem mais eficientes que outras é preciso ressaltar dois pontos: a faixa de atuação de comprimento de onda de cada uma delas, bem como a emissão de fótons de cada lâmpada empregada. A *sunlight* emitiu fótons na ordem de $8,96 \cdot 10^{-4} \text{ W.cm}^{-2}$ na faixa UV-C, de $5,90 \cdot 10^{-3} \text{ W.cm}^{-2}$ na faixa UV-A/UV-B e $13,8 \text{ W.cm}^{-2}$ na faixa da radiação visível. Já a lâmpada UV-C apresentou $1,50 \cdot 10^{-3} \text{ W.cm}^{-2}$ de fótons. Tendo em vista que a radiação UV-C atua na faixa de 200 a 280 nm (CUTLER;

ZIMMERMAN, 2011); e que apresenta maior emissão de fótons nessa faixa de λ analisada justificando o maior percentual de degradação quando comparada com a lâmpada *sunlight*.

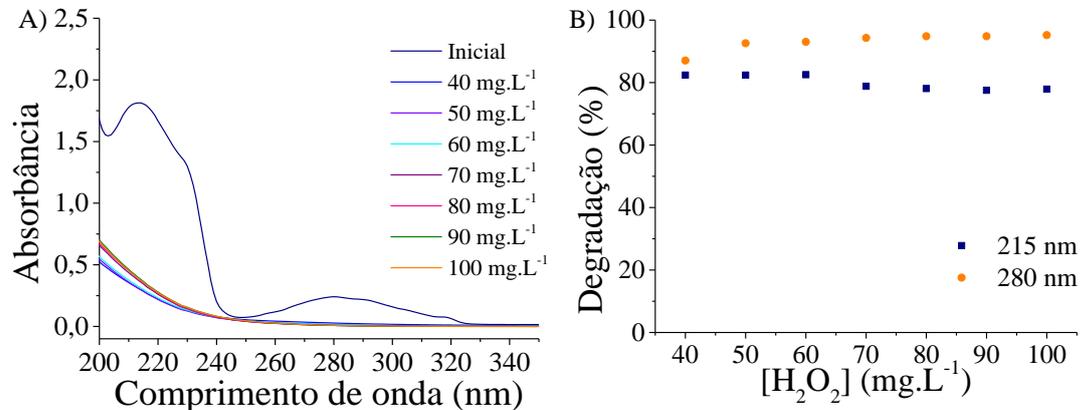
4.3 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO: PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS

Seguindo com o estudo da degradação dos fármacos, o processo de fotoperoxidação foi testado. Constatou-se que este POA, por utilizar peróxido de hidrogênio (H_2O_2) fonte geradora de radicais hidroxila, apresentou melhores resultados do que o emprego isolado de radiação (fotólise), com degradações de 73,7 e 84,1% utilizando radiação UV-C, para os λ de 215 e 280 nm, respectivamente. Estes percentuais foram obtidos após 120 min de tratamento, ao fazer uso da $[H_2O_2]$ igual a 100 mg.L^{-1} . Isto ocorreu uma vez que na fotoperoxidação tem-se o uso associado de radiação e agente oxidante, promovendo a quebra mais rápida da molécula do reagente em radicais hidroxilas, gerando uma reação indireta mais enérgica, conforme Thind, Kumari e John (2018).

No presente estudo, verificou-se ainda que para o processo de fotoperoxidação, o uso das radiações UV-A e *sunlight* apresentou uma menor eficiência que a radiação UV-C, conforme era esperado e discutido no item anterior. Para este processo, o uso da radiação UV-A promoveu degradações da solução dos fármacos de 2,5 e 2,2%, nos λ de 215 e 280 nm, respectivamente. Já ao empregar a radiação *sunlight*, a fotoperoxidação só conseguiu promover a degradação do λ de 215 nm, com percentual de 6,2%, o mesmo percentual encontrado pelo processo de fotólise, não havendo interferência do agente oxidante para esta radiação. O uso de radiação LED nesse processo não apresentou contribuição significativa. Estes resultados corroboram os dados obtidos para fotólise no que diz respeito ao emprego de diferentes fontes de radiação.

Dessa forma, pode-se afirmar que a fotoperoxidação para degradação dos fármacos atenolol e propranolol só foi eficiente utilizando radiação UV-C. Os autores Mondal, Saha e Sinha (2018) também conseguiram degradar o ciprofloxacina com concentração inicial de 10 mg.L^{-1} pela ação da fotoperoxidação/UV-C. Após 40 min de reação obteve-se a degradação completa do contaminante. Para tal tratamento, foi realizado um estudo para verificar a $[H_2O_2]$ ideal a ser utilizada na degradação dos fármacos em estudo. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Estudo univariado da $[H_2O_2]$ empregando POA fotoperoxidação/UV-C: A) espectros ultravioleta/visível antes e após submissão ao POA e B) avaliação da influência da $[H_2O_2]$ no percentual de degradação. Condições experimentais: faixa de pH 5-6 e tempo = 120 min.



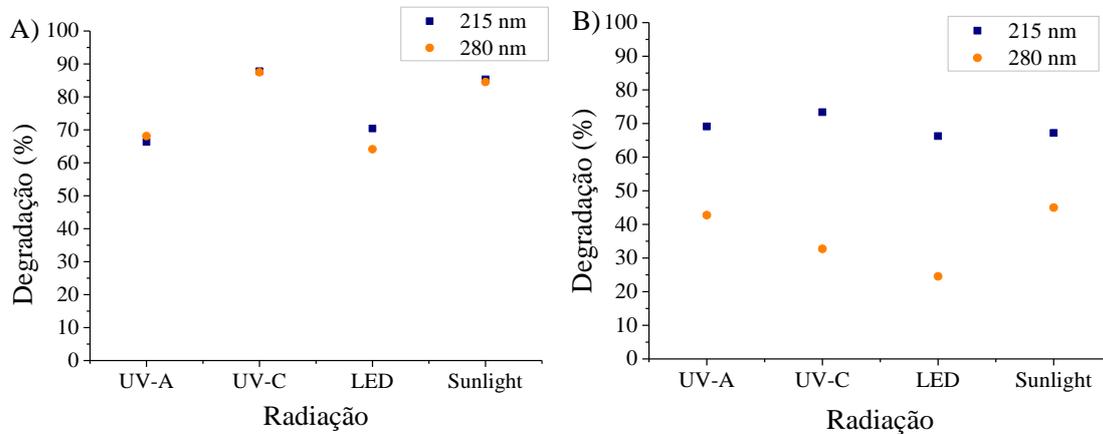
Fonte: a autora (2021).

Como pode ser verificado nos espectros de absorção dispostos na Figura 7 A), todas as $[H_2O_2]$ testadas promoveram a degradação dos fármacos em estudo. Dentre os valores de $[H_2O_2]$ analisados, nota-se que a $[H_2O_2]$ de 50 mg.L⁻¹ (Figura 7B) mostra ser a mais eficiente na degradação do λ de 215 nm (82,53%). Já para o λ de 280 nm não foi evidenciada diferença significativa entre os percentuais de degradação para as $[H_2O_2]$ estudadas. Deste modo, esta concentração de agente oxidante foi escolhida para ser empregada nos próximos ensaios de fotoperoxidação.

Na sequência, foram realizados estudos a fim de verificar a eficiência dos processos que utilizam ferro como catalisador. No POA Fenton, ao fazer uso da $[Fe]$ de 1 mg.L⁻¹ não foi possível degradar a solução contendo os fármacos atenolol e propranolol. Contudo, ao elevar essa concentração para 5 mg.L⁻¹ obteve-se 40% de degradação para o λ de 215 nm. Entretanto, a reação de Fenton mostrou-se inadequada para o λ de 280 nm, visto que não foi observada degradação.

Já para o processo foto-Fenton, especialmente no que diz respeito ao λ de 280 nm, o tratamento foi bastante favorável, demonstrando que o aumento da eficiência do processo Fenton se dá quando se emprega uma fonte luminosa. Este fato também foi observado por Kakavandi e Babaei (2016), que constataram uma melhora da eficiência do tratamento via Fenton quando este foi associado a uma fonte luminosa. Através da Figura 8 é possível verificar os resultados das degradações obtidos para os dois λ ao fazer uso das $[Fe]$ iguais a 1 e 5 mg.L⁻¹, para as diferentes radiações estudadas.

Figuro 8 - Estudo da influência da [Fe] no processo foto-Fenton empregando diferentes tipos de radiações: A) [Fe] = 1 mg.L⁻¹ e B) [Fe] = 5 mg.L⁻¹. Condições experimentais: pH = 3-4, [H₂O₂] = 100 mg.L⁻¹ e tempo = 120 min.



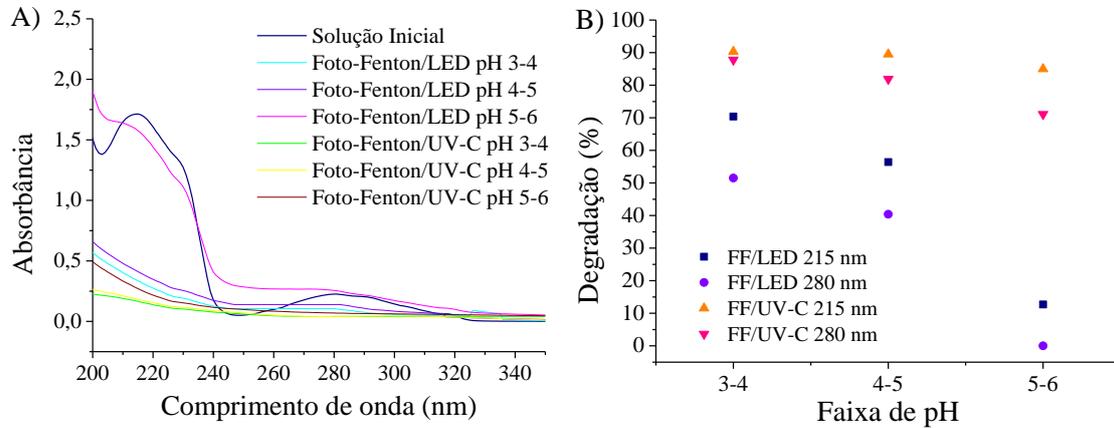
Fonte: a autora (2021).

Na análise da Figura 8, observa-se a eficiência do tratamento para os dois λ ao fazer uso da menor [Fe] nos diferentes tipos de radiações. Nota-se ainda que a utilização de 1 mg.L⁻¹ de ferro (Figura 4A) favoreceu o processo, independentemente do tipo de radiação utilizada. Este comportamento pode ser justificado devido ao favorecimento de uma auto inibição do radical hidroxila quando presente em excesso, que leva a formação de radicais superóxidos. Estes agem sequestrando os radicais hidroxilas gerados em excesso, diminuindo assim a taxa de degradação (BENSALAH; DBIRA; BEDOUI, 2019).

Ainda na análise da Figura 8, com relação às radiações, constata-se que a UV-C apresentou os melhores resultados, conforme esperado. Contudo, com o objetivo de reduzir os custos operacionais, optou-se por prosseguir o estudo também com a radiação LED. Mais adiante, ainda neste item está apresentado o estudo de custo das diferentes radiações empregadas. É importante salientar que, após 120 min de tratamento, o processo foto-Fenton empregando as radiações UV-C e LED proporcionaram degradações de 87,8 e 70,4 % para o λ de 215 nm e de 87,5 e 51,5 % para o λ de 280 nm, respectivamente.

Diante do exposto e tendo em vista que o pH é uma importante variável para as reações de Fenton, podendo afetar eficientemente a degradação de compostos orgânicos, este parâmetro foi analisado para as duas radiações selecionadas. Os resultados da eficiência de cada ensaio estão apresentados na Figura 9.

Figura 9 – Influência do pH no POA foto-Fenton A) espectro de UV/Vis antes e após submissão ao POA, B) porcentagem de degradação utilizando as radiação LED e UV-C. Condições experimentais: $[\text{Fe}] = 1 \text{ mg.L}^{-1}$ e tempo = 120 min.



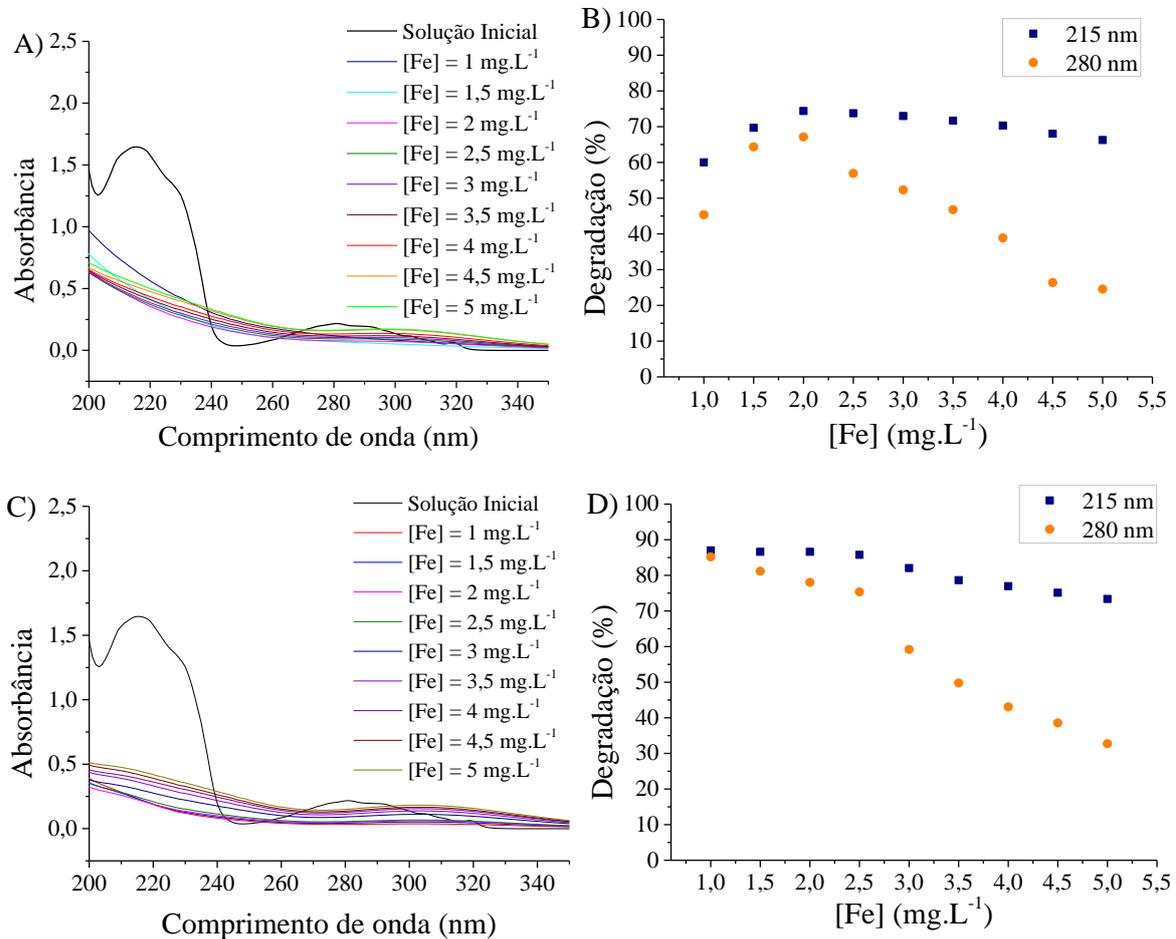
Fonte: a autora (2021).

Na análise da Figura 9, é possível constatar maior eficiência do processo na faixa de pH 3-4, para as duas radiações testadas. Segundo Kakavandi; Babaei (2016), quanto mais ácido o meio (até uma faixa entre 3-4), melhores são os resultados de degradação. Além disso, o decaimento do percentual de degradação em relação ao aumento do pH pode ser justificado pela supressão do catalisador Fe^{2+} e início da precipitação de íons de ferro como o hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Estas espécies que precipitam são menos ativas que os íons de ferro livres, retardando a oxidação (CLARIZIA *et al.* 2017; BENSALAH; DBIRA; BEDOUI, 2019).

Este comportamento também foi observado por Santos *et al.* (2020), que investigaram o efeito do pH na degradação dos fármacos cetoprofeno, tenoxicam e meloxicam, em solução multicomponente, por processo foto-Fenton. Os autores relataram que para o valor de pH mais baixo (faixa 3-4), foi obtida uma maior eficiência do processo.

Sabendo que a oxidação dos processos foto-Fenton é afetada pelos íons ferrosos disponíveis para reação, foi realizado um estudo mais detalhado desse catalisador para determinação de sua concentração ideal, com as concentrações variando de 1 a 5 mg.L^{-1} nas duas radiações escolhidas LED e UV-C (Figura 10).

Figura 10 – Estudo das diferentes [Fe] no POA foto-Fenton: A) espectros de ultravioleta/visível utilizando radiação LED, B) percentual de degradação com radiação LED, C) espectros de UV/Vis utilizando radiação UV-C e D) percentual de degradação com radiação UV-C.



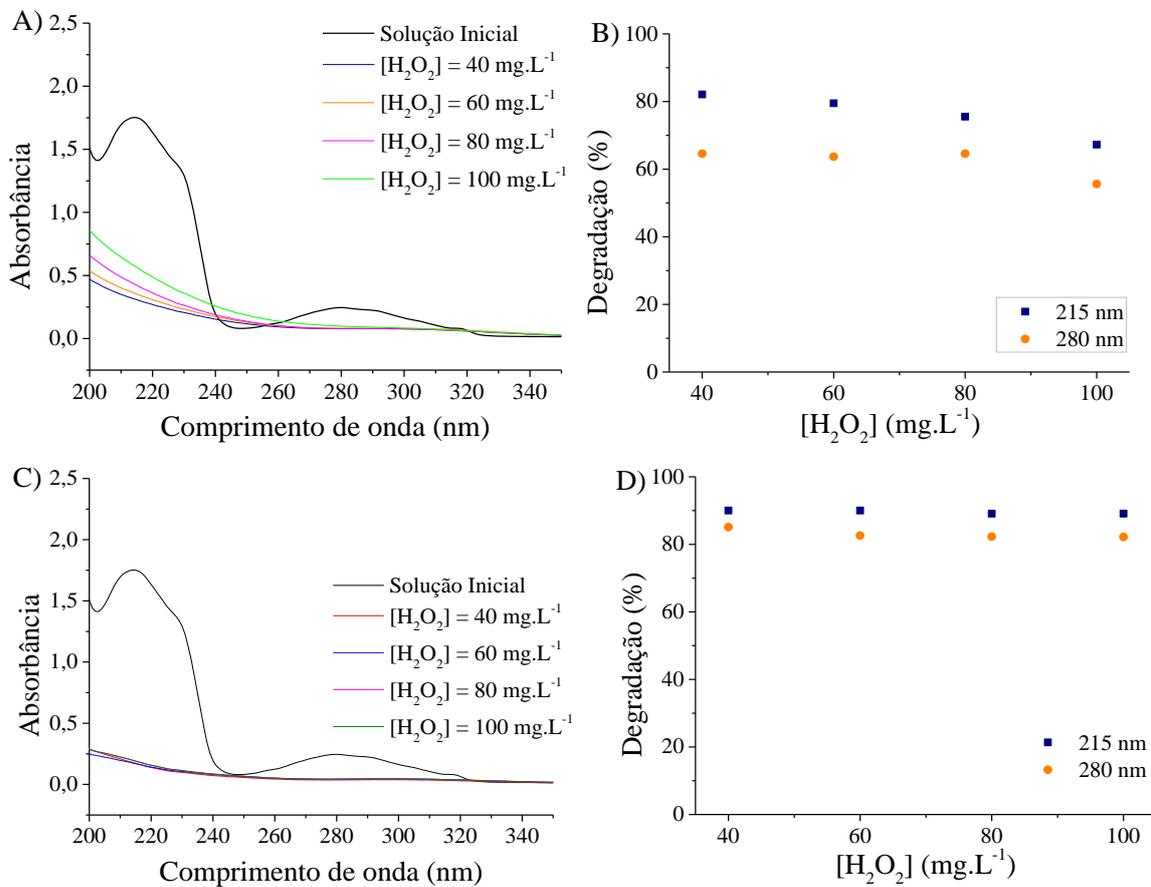
Fonte: a autora (2021).

Através da Figura 10, é possível observar que todas as [Fe] testadas, nas duas radiações, foram eficientes em promover a degradação dos grupos observados no λ de 215 nm, após 120 min de tratamento. Porém, ao analisar o λ de 280 nm, verifica-se que as concentrações de 2 e 1 mg.L⁻¹ foram mais eficientes quando se utilizaram radiações de LED e UV-C, nesta ordem, com degradações de 67,13 e 85,20%, respectivamente. É possível observar ainda que o aumento da concentração do catalisador promoveu uma queda na eficiência da degradação dos fármacos em solução, isto se deve ao excesso de íons ferrosos capazes de inibir o radical hidroxila convertendo-os a íons hidroxilas por meio da reação de oxidação do íon ferroso, conforme Bensalah, Dbira e Bedoui (2019).

Nascimento *et al.* (2020) verificaram o mesmo comportamento na degradação do fármaco paracetamol através do processo foto-Fenton empregando radiação de LED. Os autores

contataram que após terem aumentado a $[Fe]$ de 0,75 para 1,0 $mg.L^{-1}$ houve uma redução do percentual de degradação do fármaco. Com o objetivo de aumentar ainda mais a eficiência e diminuir os custos com reagentes no processo de foto-Fenton, foi realizado o estudo de $[H_2O_2]$ ideal nas duas radiações selecionadas, LED e UV-C, por um período de 120 min. Os resultados obtidos estão expostos na Figura 11.

Figura 11 – Estudo da variação da $[H_2O_2]$: A) espectros de UV/Vis antes e após submissão ao POA foto-Fenton/LED, B) percentual de degradação do POA foto-Fenton/LED, C) espectros de UV/Vis antes e após submissão ao POA foto-Fenton/UV-C e D) percentual de degradação do POA foto-Fenton/UV-C.



Fonte: a autora (2021).

Por meio da análise da Figura 11, verifica-se que para ambas as radiações, todas $[H_2O_2]$ testadas foram eficientes na degradação da mistura dos fármacos, apresentando acentuada redução dos picos nos dois λ acompanhados, após 120 min de tratamento. Além disso, a menor $[H_2O_2]$ de 40 $mg.L^{-1}$ mostrou-se mais eficiente, com degradações de 82,12 e 64,57% (LED) e 90,30 e 85,10% (UV-C) para os λ de 215 e 280 nm, respectivamente.

Ainda pela análise da Figura 11, observa-se que o aumento da concentração do oxidante conduziu a uma pequena diminuição no percentual de degradação dos contaminantes, como também observado no estudo de degradação por fotoperoxidação. Este comportamento também ratifica o fato de que o excesso do H_2O_2 na reação pode causar reações indesejadas, formando espécies com um potencial de oxidação inferior aos radicais $\cdot OH$, segundo Galeano *et al.* (2019).

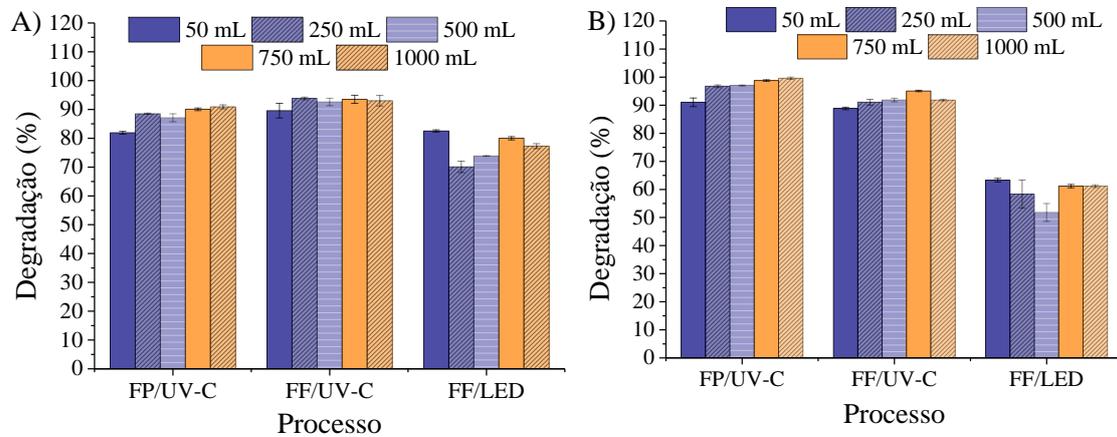
Embora o uso de POA se mostre mais eficiente sob a radiação UV-C, a aplicação de lâmpadas LED pode ser vista como uma alternativa, principalmente pelo menor custo de aquisição e operação. Isso porque o custo de obtenção da lâmpada LED de 10 W (US \$ 5,55) é cerca de 3,47 vezes menor que o custo de uma lâmpada UV-C de 30 W (US \$ 19,30). Em relação ao custo operacional, este foi calculado com base nas emissões de fótons, que foram iguais a $3,75 \cdot 10^3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $1,85 \cdot 10^3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, para os reatores LED e UV-C, respectivamente. Assim, esse custo, baseado no valor médio de kWh de US \$ 0,136 estabelecido pela Companhia Energética de Pernambuco (Celpe) para unidades tipo B3, que cabe na Universidade Federal de Pernambuco, é de US \$ 0,012 a hora quando 3 lâmpadas UV-C aplicados 30 W e US \$ 0,00408 a hora ao usar 3 lâmpadas LED de 10W, indicando também uma economia ao usar o reator LED.

Diante do exposto, e tendo em vista os dados de degradação e de custo (aquisição de lâmpadas e operacional), optou-se por acompanhar os estudos com os POA que se mostraram eficientes para as radiações UV-C e LED. Sendo assim, os seguintes sistemas (tipo de POA/tipo de radiação) foram estudados, fotoperoxidação/UV-C, foto-Fenton/UV-C e foto-Fenton/LED, desta vez empregando diferente volumes.

4.3.1 Estudo da variação do volume de solução tratada

Para garantir que a eficiência do processo não fosse comprometida ao utilizar um volume maior de solução a ser tratada, nas condições estabelecidas no estudo preliminar, foram realizados ensaios com volumes iguais a 50, 250, 500, 750 e 1000 mL. Os resultados dos ensaios para cada sistema podem ser observados na Figura 12.

Figura 12 - Estudo da variação do volume nos POA: fotoperoxidação/UV-C e foto-Fenton UV-C e LED: A) 215 nm e B) 280 nm.



Fonte: a autora (2021).

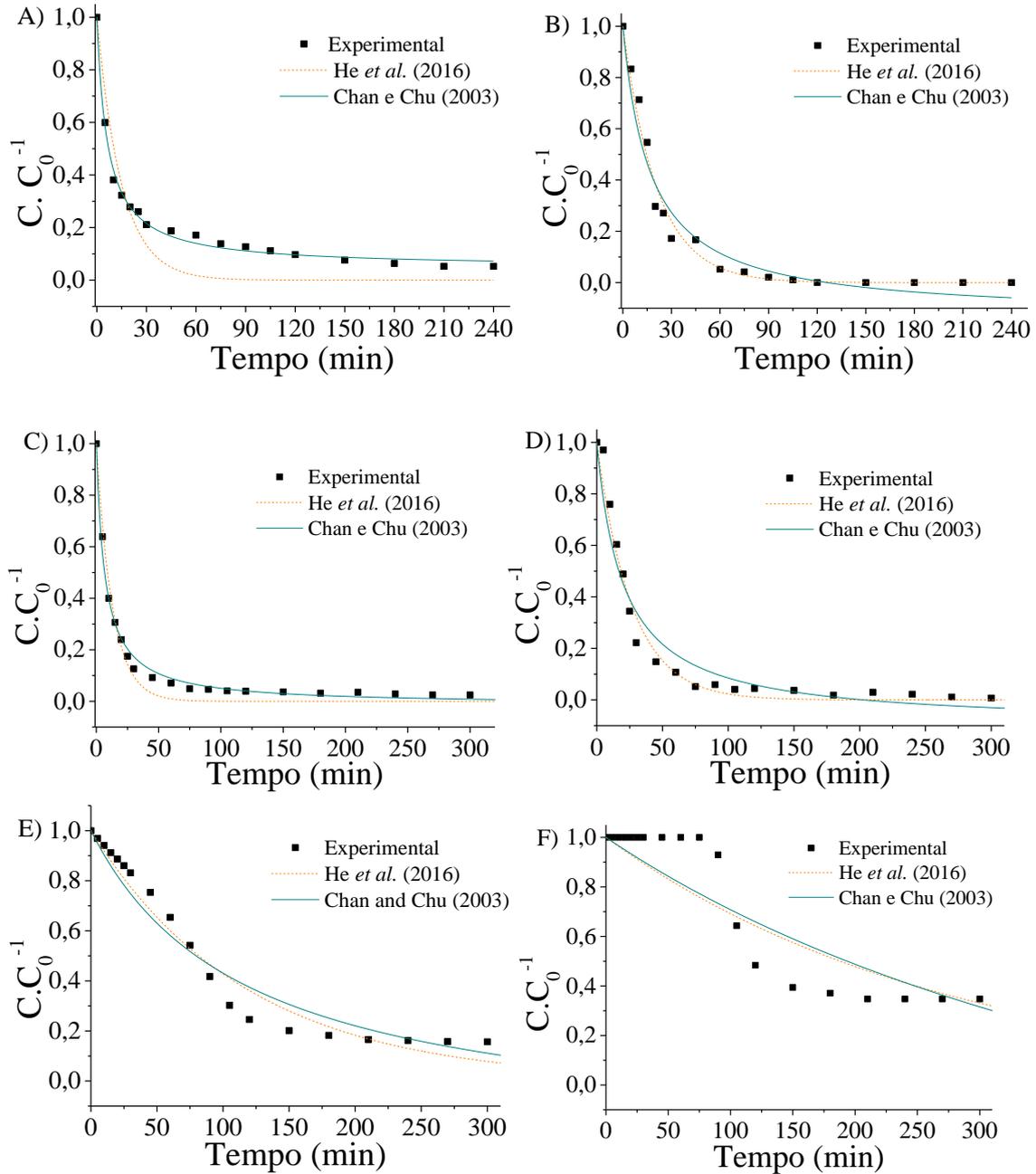
Com base nos dados apresentados na Figura 12, verificou-se que a variação de volume (de 50 até 1000 mL) acompanhada do aumento da área superficial (de 18,85 até 408,72 cm²), manteve a eficiência dos processos de fotoperoxidação e foto-Fenton utilizando radiação UV-C. Tal comportamento não foi observado para o processo foto-Fenton com radiação LED. Contudo, mesmo para esta radiação a variação da eficiência do tratamento foi inferior a 7%, podendo-se constatar que a mudança no volume tratado não teve influência significativa na eficiência desse processo.

Lucena *et al.* (2020) também verificaram que o aumento do volume da solução tratada não influenciou negativamente no potencial de degradação dos fármacos lamivudina e zidovudina presente em solução aquosa bicomponente. Sendo assim, a avaliação cinética foi conduzida com um volume de solução igual a 1000 mL, sem comprometer a eficiência dos tratamentos.

4.3.2 Estudo cinético: processos oxidativos avançados homogêneos

O estudo cinético teve como objetivo acompanhar a degradação dos fármacos atenolol e propranolol em solução aquosa ao longo do tempo. Para isso, os melhores sistemas, nas melhores condições estabelecidas, foram empregados nos ensaios. Os dados experimentais do processo, bem como o ajuste aos modelos matemáticos propostos por He *et al.* (2016) e Chan e Chu (2003) estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Cinética de degradação da solução dos fármacos empregando POA fotoperoxidação/UV-C: A) 215 nm e B) 280 nm. Condições experimentais: $[H_2O_2] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, faixa de pH = 5-6. Foto-Fenton: UV-C C) 215 nm, D) 280 nm e LED, E) 215 nm e F) 280 nm. Condições: $[H_2O_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$ (UV-C) e 40 mg.L^{-1} (LED), $[Fe] = 1 \text{ mg.L}^{-1}$ (UV-C) e 2 mg.L^{-1} (LED), faixa de pH 3-4. Para todos os casos: $T = 31 \pm 1^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$.



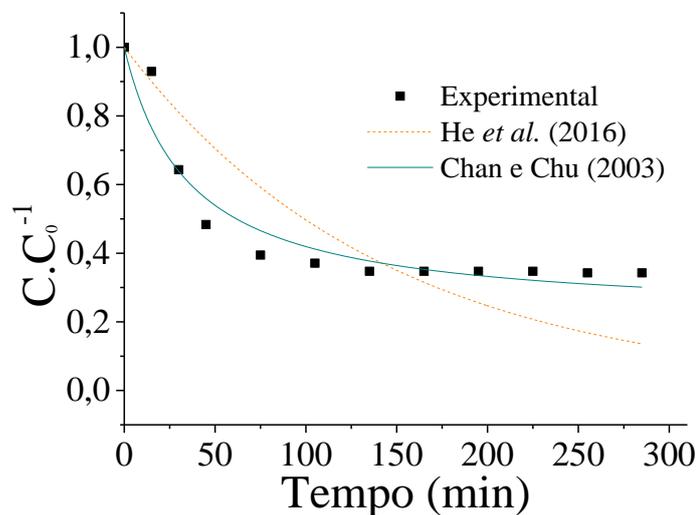
Fonte: a autora (2021).

Através das Figuras 13A) e 13 B) percebe-se que a degradação dos fármacos, no sistema fotoperoxidação/UV-C, ocorre mais rapidamente nos primeiros 30 min de reação com estabilização a partir dos 150 min. Este tratamento atingiu ainda percentuais de degradações \geq

94,8%. À vista disso, observa-se que os dois modelos testados descreveram bem os dados experimentais, sobretudo o proposto por Chan e Chu (2003). Ahmad *et al.* (2015) afirmam que, a degradação da maioria dos fármacos segue uma cinética de pseudo-primeira ordem corroborando os resultados obtidos no presente estudo.

O mesmo comportamento foi observado para o processo foto-Fenton, nos dois λ analisados, utilizando a radiação UV-C (Figuras 13C) e 13D)) e apenas para o λ igual a 215 nm, quando se empregou a radiação LED (Figura 13 E)). No entanto, verifica-se que para λ igual a 280 nm, utilizando radiação LED, não houve adequação dos dados experimentais para os modelos propostos. Para este λ , é possível observar que não há degradação nos primeiros minutos do tratamento. Dessa forma, um novo gráfico cinético foi construído para o processo e λ supracitado. Para tal, foi feita a consideração de um novo tempo inicial em 75 min, último tempo em que a concentração inicial se manteve constante e onde de fato iniciou a degradação (Figura 14). Neste caso, os tempos subsequentes avaliados foram calculados em função deste novo valor inicial ($t_{75} = t_0'$), sendo então aplicados os modelos de Chan e Chu (2003) e He *et al.* (2016).

Figura 14 - Cinética de degradação da solução dos fármacos utilizando foto-Fenton utilizando radiação LED (280 nm) com $t_{75} = t_0'$.



Fonte: a autora (2021).

A partir da Figura 14, observa-se a necessidade de pelo menos 140 min ($t_{140'} = 220$ min) de tratamento para a estabilização do processo, comportamento semelhante aos demais sistemas estudados (fotoperoxidação/UV-C, em 215 e 280 nm e foto-Fenton/LED, 215 nm). Porém, o rendimento observado para o processo foto-Fenton/LED, no λ de 280 nm foi menor

do que todos os três sistemas analisados anteriormente, estabilizando em uma faixa de degradação de aproximadamente 65%. Além disso, é possível verificar que dentre os dois modelos testados, o proposto por Chan e Chu apresentou melhor adequação aos dados experimentais no λ analisado.

Diante do exposto e visando uma maior compreensão desses modelos, foram então calculados os principais parâmetros dos modelos cinéticos em estudo para os processos de fotoperoxidação com radiação UV-C e foto-Fenton empregando as radiações UV-C e LED (Tabela 4). Vale ressaltar que para 280 nm o processo foto-Fenton/LED utilizou os dados após a consideração do novo tempo inicial ($t_{75} = t_0$).

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos dos modelos matemáticos propostos por Chan e Chu (2003) e He *et al.* (2016) para os POA fotoperoxidação (FP)/UV-C e foto-Fenton (FF) UV-C e LED.

Modelo	Chan e Chu (2003)						He <i>et al.</i> (2016)			
	λ	215 nm			280 nm			215 nm		280 nm
Parâmetros	$1/\rho$ (min ⁻¹)	$1/\sigma$	R ²	$1/\rho$ (min ⁻¹)	$1/\sigma$	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
FP/UV-C	0,16	0,95	0,99	0,07	1,13	0,96	0,07	0,83	0,05	0,98
FF/UV-C	0,15	1,01	0,99	0,05	1,10	0,95	0,08	0,98	0,04	0,98
FF/LED	0,01	1,24	0,95	0,02	0,78	0,92	0,01	0,96	0,01	0,61

Fonte: a autora (2021).

Analisando a Tabela 4, pode-se observar que o modelo proposto por Chan e Chu (2003) descreveu melhor os dados experimentais para os processos de fotoperoxidação e foto-Fenton utilizando radiação UV-C no λ de 215 nm. Esta afirmação pode ser feita uma vez que os coeficientes de regressão linear (R²) obtidos foram iguais a 0,99. Já para o λ de 280 nm, nos dois processos citados, o modelo proposto por He *et al.* (2016) apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, com valores de R² iguais a 0,98. O mesmo comportamento foi observado para o processo foto-Fenton utilizando radiação LED no λ de 215 nm, com R² de 0,96 para o modelo proposto por He *et al.* (2016). Por outro lado, para o λ de 280 nm, o modelo proposto por Chan e Chu (2003) apresentou o melhor ajuste com valor de R² igual a 0,92.

Com base nas constantes cinéticas dos modelos, foi possível identificar ainda quais das reações testadas aconteceram mais rapidamente e quais delas apresentaram maior potencial de oxidação. Os autores Paulino; Araújo; Salgado (2015) afirmam que quanto maior a razão $1/\rho$, mais rápida é a degradação do composto estudado. Assim, observa-se que o tratamento de fotoperoxidação associado com a radiação UV-C apresentou maior índice de

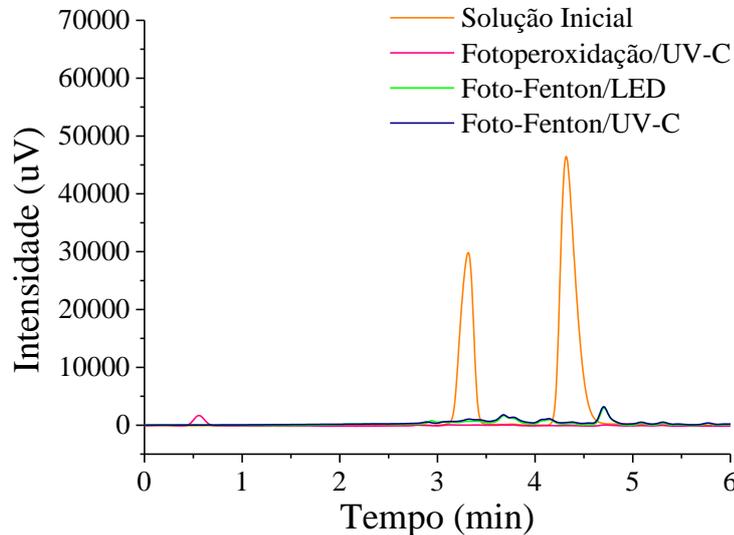
degradação. Segundo os mesmos autores, a capacidade oxidativa do sistema é representada pela razão $1/\sigma$. Assim, os dados mostram que o processo foto-Fenton utilizando radiação LED, no λ de 215 nm, apresentou um maior potencial de oxidação dentre os sistemas avaliados.

Resultado semelhante foi obtido por López-Vinent *et al.* (2020) ao degradar propranolol empregando processo foto-Fenton. Os autores constataram um rápido decaimento da concentração de propranolol nos primeiros minutos, seguida de uma diminuição lenta, tanto ao empregar radiação UV convencional quanto radiação LED. Eles constataram um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem para ambos os casos.

Em seguida, passou-se a etapa de avaliação da $[H_2O_2]_{res}$, que após 240 min de tratamento de fotoperoxidação com radiação UV-C, obteve-se valores entre $5 \leq [H_2O_2]_{res} \leq 10$ mg.L⁻¹. Para o processo foto-Fenton, após 300 min, não foi detectada $[H_2O_2]_{res}$, empregando radiação UV-C. Enquanto que no emprego da radiação LED, para este mesmo processo, obteve-se $0,5 \leq [H_2O_2]_{res} \leq 2$ mg.L⁻¹. Desta forma, pode-se afirmar que o processo de foto-Fenton associado a radiação UV-C conseguiu consumir 100% da concentração inicial do agente oxidante.

Posteriormente, após definidas as melhores condições operacionais e realizado o estudo cinético da degradação da mistura dos fármacos atenolol e propranolol através de acompanhamento por espectrofotometria de UV/Vis, seguiu-se com a análise cromatográfica para o tempo final dos tratamentos. Os cromatogramas dos fármacos antes e após os POA mais eficientes foram obtidos via CLAE (Figura 15).

Figura 15 – Cromatograma da solução aquosa dos fármacos antes e após tratamento pelos POA fotoperoxidação/UV-C, foto-Fenton/UV-C e foto-Fenton/LED.



Fonte: a autora (2021).

Diante dos cromatogramas apresentados na Figura 15, é possível ratificar os dados encontrados na análise de espectrofotometria de UV/Vis. Nesta figura pode-se observar a redução dos picos identificados na solução inicial dos fármacos, evidenciando a eficiência dos processos homogêneos analisados. Além disso, é possível observar a formação de um pequeno pico, com faixa de tempo de retenção de 0,43 a 0,67 min, após tratar a solução de fármacos pelo processo de fotoperoxidação utilizando radiação UV-C. Já ao utilizar o POA foto-Fenton, nas duas radiações testadas, observou-se a formação de um pico na faixa de tempo de 4,5 a 4,8 min. Deste modo, pode-se afirmar que há formação de pelo menos um subproduto em cada processo, ainda que em uma concentração baixa.

A partir de relatos de Miao *et al.* (2018) e Xiong *et al.* (2020), que estudaram a degradação dos fármacos atenolol ($C_{14}H_{22}N_2O_3$) e propranolol ($C_{16}H_{21}NO_2$) isoladamente, pode-se sugerir a formação de alguns intermediários presentes na mistura destes compostos (Equação 17).



Em que: A = $C_7H_{13}NO$; B = C_9H_8O ; C = $C_6H_{15}O_2N$ e D = $C_8H_9O_2N$

Contudo, vale ressaltar que ao longo do processo outros intermediários podem vir a serem formados, provavelmente em menor proporção. Miao *et al.* (2018) listam também os seguintes compostos como subprodutos da degradação do atenolol: $C_{11}H_{16}O_3N_2$, $C_{13}H_{19}O_3N$,

$C_{13}H_{19}O_4N$, $C_{14}H_{20}O_4N_2$, $C_{14}H_{20}O_4N_2$, $C_{14}H_{22}O_4N_2$ e $C_{14}H_{22}O_5N_2$. Sendo assim, a presença destes intermediários pode influenciar nos resultados de toxicidade frente aos organismos analisados, requerendo estudos mais detalhados ao longo do tratamento. Na sequência, para finalizar a avaliação destes processos foram realizados testes de toxicidade.

4.3.3 Avaliação da toxicidade: sementes e bactérias nos processos oxidativos avançados homogêneos

Nesta etapa as amostras foram analisadas antes e após a submissão aos POA, utilizando as mesmas condições do estudo cinético. Inicialmente, três tipos de sementes foram testados, agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*). Para tal, foram calculados os índices de germinação e crescimento radicular das demais amostras (Tabela 5). Vale ressaltar que não foram obtidas germinações nos ensaios realizados com o controle positivo (ácido bórico).

Tabela 5 - Valores dos IG(%) e ICR para as sementes de agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*) para avaliação da toxicidade da solução de fármacos antes e após submissão aos POA homogêneos.

Semente Parâmetros	Agrião		Cenoura		Tomilho	
	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR
Controle negativo	100	1,00	100	1,00	100	1,00
Solução inicial	104	1,04	110	1,01	145	1,18
Solução [Fe] = 1 mg.L ⁻¹	81	0,82	85	0,91	122	0,95
Solução [Fe] = 2 mg.L ⁻¹	74	0,74	75	0,97	89	0,89
Fotoperoxidação/ UV-C	68	0,71	92	0,94	123	1,00
Foto-Fenton/UV-C	107	1,00	69	1,00	175	1,46
Foto-Fenton/LED	89	0,92	110	0,91	137	1,07

Fonte: a autora (2021).

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 5, pode-se observar que a solução inicial não apresentou toxicidade para os três tipos de sementes analisadas, exibindo valores maiores que o controle negativo tanto para IG quanto para ICR. Fato que pode ser atribuído à estrutura dos fármacos em solução, visto que estes compostos possuem macronutrientes (como nitrogênio) que podem estimular o desenvolvimento das sementes (HU *et al.* 2019; YANG *et al.* 2019).

De acordo com Young *et al.* (2012), para as soluções tratadas utilizando a fotoperoxidação/UV-C, não houve inibição no índice de germinação nem do crescimento

radicular dos três tipos de sementes analisadas, com exceção de agrião (*Nasturtium officinale*), que apresentou $ICR < 0,8$. O mesmo comportamento pode ser observado para as soluções após o tratamento via processo foto-Fenton empregando as radiações UV-C e LED, em que foi verificado que não houve influência negativa no crescimento das sementes utilizadas. No entanto, observa-se que para o foto-Fenton/UV-C, a semente de cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) apresentou um decaimento no índice de germinação, indicando uma maior sensibilidade à solução tratada. Constatou-se ainda que o ferro utilizado nas reações de Fenton não interferiu no crescimento radicular das sementes de cenoura e tomilho; apresentando uma pequena inibição de crescimento para o agrião quando em uma concentração de 2 mg.L^{-1} . Isto mostra a necessidade de maiores estudos sobre a toxicidade dos reagentes utilizados nos POA frente aos organismos.

Alguns autores também avaliaram a possível toxicidade ao utilizar POA. Monteiro *et al.* (2018) analisaram a interferência do processo foto-Fenton na solução dos fármacos nimesulida e ibuprofeno. Os autores utilizaram quatro tipos de sementes, sendo elas *Americano hard*, *Cichorium endívia*, *Lactuta sativa* e *Ocimum basilicum*. Após os ensaios constatou-se que, assim como no presente estudo, para as soluções tratadas não houve alterações negativas nos valores de IG e ICR.

Napoleão *et al.* (2018) também avaliaram a toxicidade de compostos farmacêuticos utilizando sementes, os autores utilizaram as espécies *Impatiens balsamina* (balsamina) e *Celosia cristata* (crista de galo) após a submissão ao processo foto-Fenton. Os autores verificaram diminuição dos valores de IG e ICR para as soluções após submissão ao processo foto-Fenton.

Seguindo a avaliação dos efeitos de toxicidade frente a diferentes organismos, as mesmas soluções foram submetidas a testes utilizando as bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*. Para tal, o percentual de crescimento dos microrganismos inoculados foi considerado (Tabela 6).

Tabela 6 - Resultados da média DO₆₀₀ e do percentual de crescimento das bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis* para avaliação da toxicidade da solução de fármacos antes e após submissão aos POA homogêneos.

Amostra	<i>Escherichia coli</i>		<i>Salmonella enteritidis</i>	
	Média DO ₆₀₀ ± σ	Crescimento (%)	Média DO ₆₀₀ ± σ	Crescimento (%)
Controle	0,214 ± 0,017	100	0,197 ± 0,012	100
Solução inicial	0,210 ± 0,016	98,13	0,212 ± 0,046	107,61
Solução de Fe (1 mg.L ⁻¹)	0,309 ± 0,046	107,66	0,243 ± 0,018	88,04
Solução de Fe (2 mg.L ⁻¹)	0,347 ± 0,002	121,08	0,272 ± 0,002	98,55
Fotoperoxidação/UV-C	0,014 ± 0,018	6,54	0,0185 ± 0,003	9,39
Foto-Fenton/ UV-C	0,0035 ± 0,0007	1,63	-0,0005±0,0007	0
Foto-Fenton/ LED	0,0035 ± 0,0007	1,63	-0,0005±0,0007	0

Fonte: a autora (2021).

A partir da Tabela 6, observa-se que a amostra inicial não inibiu o crescimento das bactérias, no entanto, as amostras após submissão aos POA apresentaram uma redução significativa do crescimento bacteriano, dado que os percentuais observados para este parâmetro foram inferiores ao obtido para o controle negativo. Percebe-se ainda que o tratamento empregando o POA foto-Fenton, nas duas radiações utilizadas, promoveu uma redução ainda mais significativa da viabilidade das espécies estudadas, quando comparado ao POA fotoperoxidação.

Santos *et al.* (2020) também observaram este comportamento ao avaliar a toxicidade de uma solução dos fármacos tenoxicam e meloxicam utilizando POA. Os autores perceberam que a solução após tratamento foto-Fenton apresentou uma toxicidade elevada quando comparada com a inicial. Uma vez finalizada a avaliação dos POA homogêneos prosseguiu para o estudo dos POA heterogêneos. Contudo, diferente deste trabalho (em que foi atribuída parte da mortalidade dos organismos a presença de ferro) o presente estudo constatou não haver influência das [Fe] testadas para o crescimento das bactérias. Além disso, conforme verificado na Figura 15 (item 4.3.2) houve a formação de subprodutos que podem ser mais tóxicos que a amostra inicial. Esta atribuição da toxicidade aos intermediários formados também foi sugerida por Miao *et al.* (2018) após análise por cromatografia acoplado a espectrometria de massas, que sugeriram realizar mais estudos sobre toxicidade frente a diferentes organismos.

4.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HETEROGÊNEOS

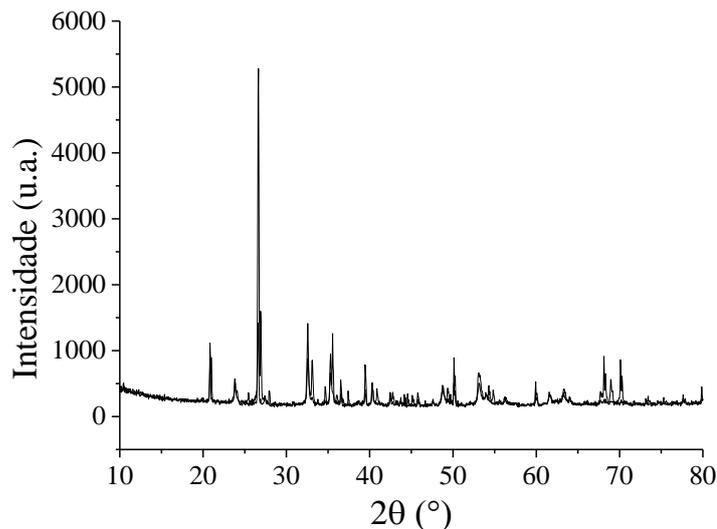
Inicialmente, antes dos ensaios de degradação utilizando POA com fonte de ferro heterogênea, a magnetita (Fe₃O₄), o catalisador empregado nesta etapa, foi caracterizado

através das técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e adsorção/dessorção de N_2 . É importante salientar que o material foi submetido a um processo de limpeza e classificação através de peneiras granulométricas, onde foram utilizadas duas faixas de granulometrias: $< 0,15$ mm e entre 0,30 a 0,15 mm, conforme descrito no item 3.3.1.

4.4.1 Caracterização do catalisador: magnetita

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para avaliar as estruturas cristalográficas do catalisador (Figura 16).

Figura 16 – DRX da magnetita comercial.

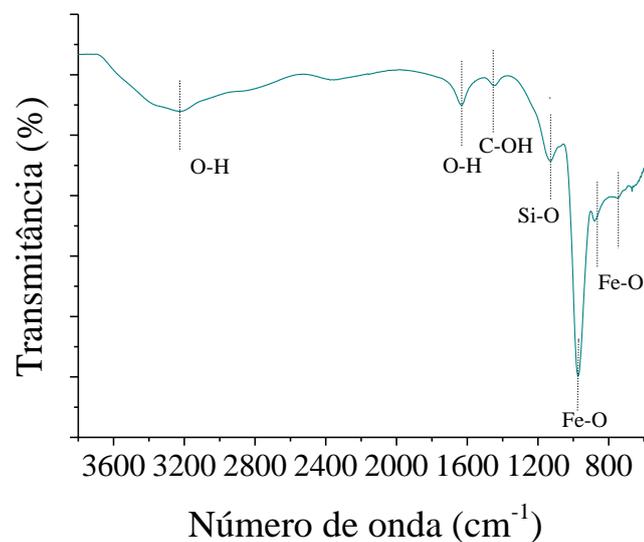


Fonte: a autora (2021).

Com base no difratograma apresentado na Figura 16 é possível observar uma série de picos e dentre eles, segundo Zhu *et al.* (2011) e Habibi (2014), três são considerados característicos para o padrão de DRX da Fe_3O_4 , sendo eles $32,56^\circ$; $35,54^\circ$ e $52,99^\circ$, os quais correspondem planos de reflexão (220), (311), (422), respectivamente. A presença dos picos posicionados em $23,86^\circ$ (210), $26,64^\circ$ (211) e $50,12^\circ$ (421), pode indicar possíveis defeitos na rede cristalina do material característico de uma magnetita deficiente em Fe(II), a maghemita ($Fe_{2,67}O_4$), conforme descrito por Ivashchenko *et al.* (2015). Os picos posicionados em $20,83^\circ$ e $39,44^\circ$ também foram observados, segundo Zhu *et al.* (2011), para os compostos magnéticos, a presença destes picos que pode estar relacionados à presença de goethita (FeO).

Os autores Shahid e Choi (2020) sintetizaram a magnetita e ao investigarem a estrutura cristalina desse material verificaram a presença dos picos em $32,56^\circ$, $35,54^\circ$ e $52,99^\circ$, identificados no presente trabalho. Segundo os autores, os dados obtidos através do difratograma estão de acordo com os padrões da magnetita, cujos valores foram publicados e distribuídos pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), padrão 98-015-8741. Na sequência, a análise de FT-IR permitiu investigar os grupos funcionais presentes na constituição do material. O espectro de absorção obtido está apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Espectro de FT-IR da magnetita comercial.

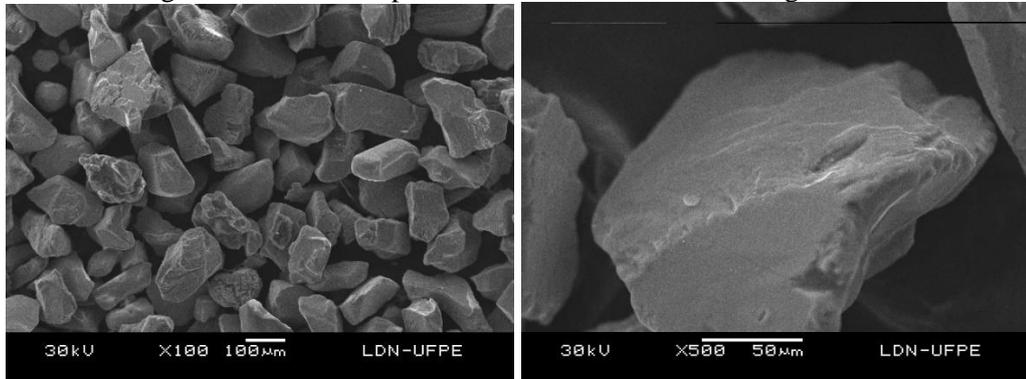


Fonte: a autora (2021).

Na análise da Figura 17 é possível verificar a presença de bandas na faixa de 768 a 871 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , atribuídos à vibração de alongamentos de ligação Fe-O, presentes nos compostos Fe_2O_3 e Fe_3O_4 conforme descrito por Urbas *et al.* (2014) e Zhang *et al.* (2018). Uma outra banda referente a esta ligação foi verificada em torno de 1050 cm^{-1} , o que está em concordância com os dados obtidos por Li *et al.* (2018), ao sintetizar o catalisador Fe_3O_4 . Segundo Kollias *et al.* (2019), a banda na região de 1138 cm^{-1} corresponde ao alongamento assimétrico de grupos funcionais de silício, tais como o Si-O. Já a banda 1438 cm^{-1} representa a vibração de alongamento dos grupos C-OH, conforme Urbas *et al.* (2014) e Habibi (2014). Hong *et al.* (2016) e Ivashchenko *et al.* (2015) também constataram em seus trabalhos, a presença de uma banda larga centralizada em 3418 cm^{-1} , assim como uma banda em 1624 cm^{-1} , que os autores atribuíram ao modo vibracional dos grupos O-H adsorvidos na superfície das partículas de magnetita. Em seguida, a análise em microscópio eletrônico de

varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de analisar a morfologia da superfície do catalisador (Figura 18).

Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura da magnetita comercial.



Fonte: a autora (2021).

As imagens apresentadas na Figura 18 mostram que o material contém partículas homogeneamente dispersas, as quais apresentam formato irregular e superfície levemente rugosa. Estes resultados corroboram com os dados apresentados por Habibi (2014), Ivashchenko *et al.* (2015) e Hong *et al.* (2016), em que também foi avaliada a morfologia da magnetita.

Em sequência, foi realizada a análise semiquantitativa de energia dispersiva (EDS), para determinar os elementos presentes no catalisador. Através da análise foi possível verificar a presença dos elementos Fe (63,3%), Si (21,4%) e O (11,6%) e pequenas quantidades de Mg (1,6%), Mn (1,4%), Ca (0,6%), além de outros elementos não quantificáveis (0,1%), já excluindo a porcentagem de C oriundo da fita de grafite, em que foi suportado o material da análise. Os autores Rajput, Pittman e Mohan (2016) também verificaram a presença majoritária do elemento Fe (76%) e O (18%) assim como a presença de outros elementos como, Si, Mn e Ca, também observados no presente trabalho. Com isso, pode-se afirmar que a quantidade dos elementos majoritários (Fe e O) encontrados no presente estudo somado ao percentual de Si indicam que a magnetita utilizada apresenta um grau de pureza inferior àquela utilizada no trabalho de Rajput, Pittman e Mohan (2016). Estes dados estão em concordância com resultados obtidos no FT-IR.

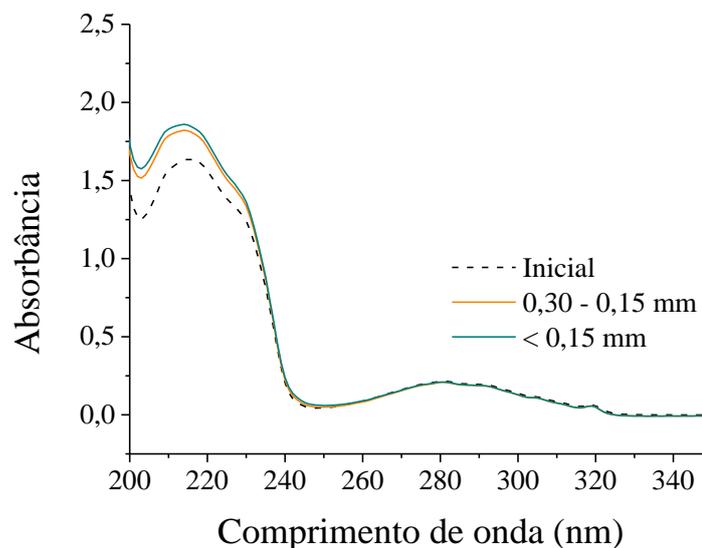
Por último, a análise de adsorção/dessorção de N₂ foi realizada, a qual mostrou que a magnetita apresentou área superficial igual a 4,827 m²g⁻¹, volume de poros igual a 0,009 cm³g⁻¹ e diâmetro médio de 6,892 nm. Com base nesses resultados pode-se perceber a não porosidade do material e conseqüentemente sua baixa adsorvidade. Em outras palavras, a

magnetita não apresenta características favoráveis a mecanismos adsorptivos, garantindo assim que este material irá atuar apenas como catalisador para o POA. Posto isto, após a caracterização, a magnetita foi utilizada para acelerar a degradação dos fármacos em estudo nos POA heterogêneos.

4.4.2 Atividade catalítica da magnetita comercial: estudo de degradação

A fim de analisar a utilização da magnetita como catalisador, foram realizados ensaios de degradação utilizando os melhores processos dos POA homogêneos nas suas melhores condições. A princípio, antes de iniciar os ensaios de degradação, a solução contendo 10 mg.L⁻¹ dos fármacos e 1 g.L⁻¹ de magnetita (< 0,15 mm) ficou sob ausência de luz por 30 min. Após este período, foi possível verificar que não houve adsorção dos fármacos por parte da magnetita, corroborando os resultados da análise de adsorção/dessorção de N₂ apresentados e discutidos no item anterior. Na sequência, o processo Fenton foi testado utilizando as duas granulometrias do catalisador (Figura 19).

Figura 19 - Espectros de UV/Vis no POA Fenton heterogêneo empregando magnetita comercial como catalisador. Condições: t = 120 min; V = 50 mL; [magnetita] = 1 g.L⁻¹; pH 3-4; [H₂O₂] = 60 mg.L⁻¹.

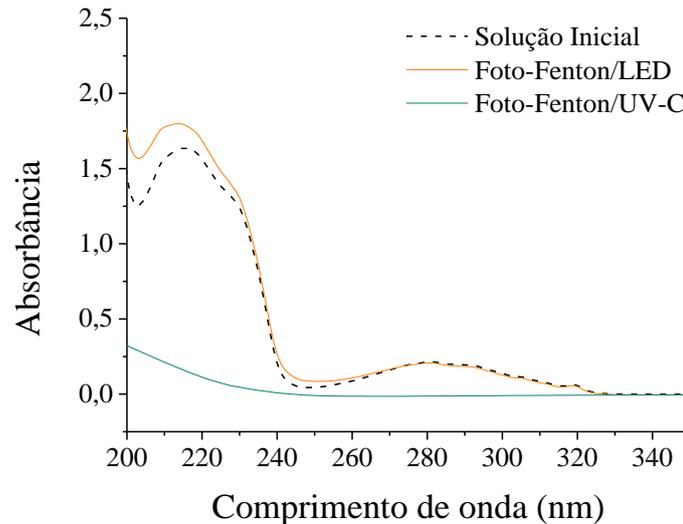


Fonte: a autora (2021).

Através do espectro de UV/Vis apresentado na Figura 19 é possível verificar que o processo Fenton heterogêneo não foi eficiente após 120 min de tratamento. Além disso, nesta mesma figura pode-se constatar que não há diferença significativa entre as duas faixas de granulometria utilizadas. Desta forma, os demais ensaios foram realizados com a menor

granulometria do catalisador, uma vez que esta estava disponível em maior quantidade. Em seguida, o processo foto-Fenton foi testado utilizando duas radiações (LED e UV-C) e os resultados podem ser observados pelos espectros UV/Vis expostos na Figura 20.

Figura 20 - Espectros de UV/Vis para POA foto-Fenton utilizando radiação LED e UV-C. Condições: $t = 120$ min; $V = 50$ mL; $[\text{magnetita}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; pH 3-4; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; granulometria $< 0,15 \text{ mm}$.

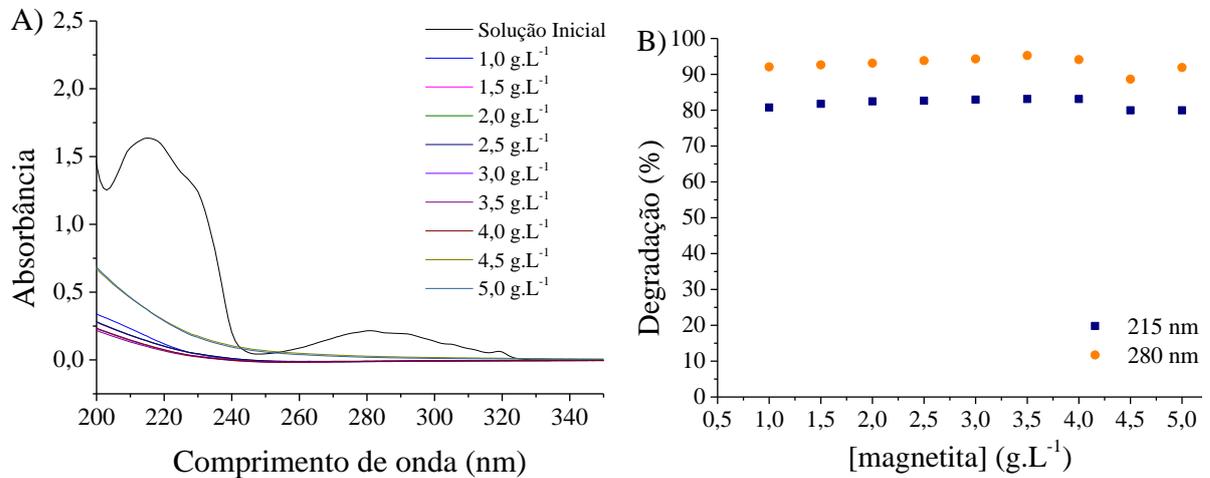


Fonte: a autora (2021).

Através da Figura 20, é possível observar que mesmo após 120 min de reação o processo foto-Fenton utilizando radiação LED não foi capaz de degradar os fármacos em solução. Por outro lado, foi possível perceber que a radiação UV-C exerceu influência positiva na degradação, com um decaimento de 80,18 e 92,69% dos picos dos λ de 215 e 280 nm, respectivamente. Assim sendo, o processo foto-Fenton utilizando radiação UV-C foi o selecionado para os ensaios seguintes.

Em seguida, tendo em vista que as reações heterogêneas visam expandir a faixa de pH operacional foram realizados ensaios com as seguintes faixas: 3-4, 4-5 e 5-6, sendo este último o pH natural da solução dos fármacos. Os ensaios de degradação mostraram diferenças menores que 3,5% entre as faixas testadas, sendo assim o pH natural da solução (5-6) foi escolhido para dar andamento ao estudo. Sabendo ainda que a quantidade de catalisador disponível na reação pode influenciar no desempenho do processo, foram realizados testes para investigar a concentração de magnetita ($[\text{magnetita}]$) mais adequada para o tratamento proposto. Para tal, a concentração do catalisador foi variada entre 1 a $5,0 \text{ g.L}^{-1}$. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Figura 21.

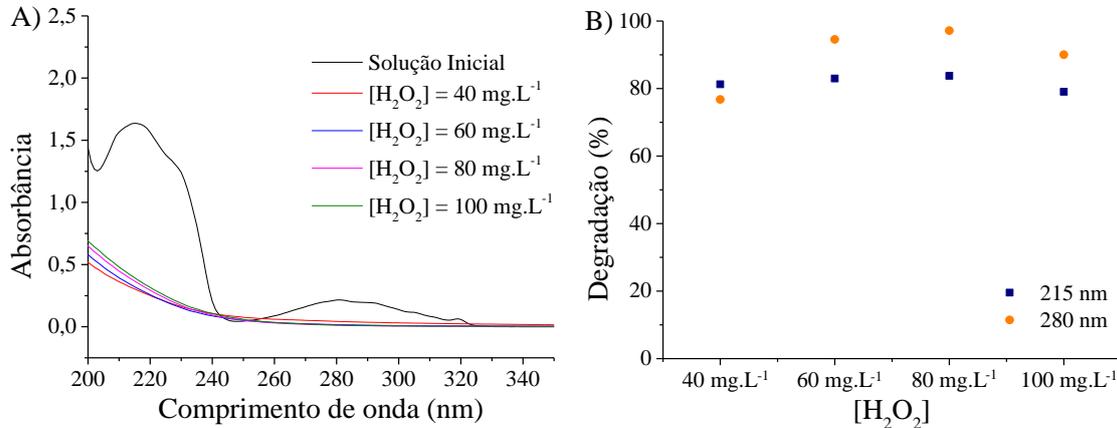
Figura 21 – Estudo da [magnetita] empregando POA foto-Fenton utilizando radiação UV-C: A) Espectros UV/Vis antes e após submissão ao POA e B) avaliação da influência da [magnetita] no percentual de degradação. Condições: $t = 120$ min; $V = 50$ mL; pH natural; $[H_2O_2] = 60$ mg.L⁻¹; granulometria < 0,15mm.



Fonte: a autora (2021).

Através da Figura 21A) é possível observar que todas as concentrações do catalisador testadas foram capazes de degradar a solução dos fármacos e que nenhuma delas promoveu a formação de novos picos. A [magnetita] de 3,5 g.L⁻¹ apresentou os maiores percentuais de degradações, 83,16 e 95,26% para os λ de 215 e 280 nm, respectivamente (Figura 21B)). No entanto, observou-se uma diferença < 3% entre as concentrações analisadas, o que pode ser justificado pela sedimentação do catalisador no fundo do béquer tendo em vista a falta de agitação nos testes. Dessa forma, optou-se pelo uso da menor concentração de magnetita (1 g.L⁻¹). Em seguida, decidiu-se determinar a quantidade de H₂O₂ suficiente para condução de uma reação ainda mais eficiente. Logo, a [H₂O₂] inicial foi variada em valores de 40 a 100 mg.L⁻¹ e os resultados dos ensaios estão expostos na Figura 22.

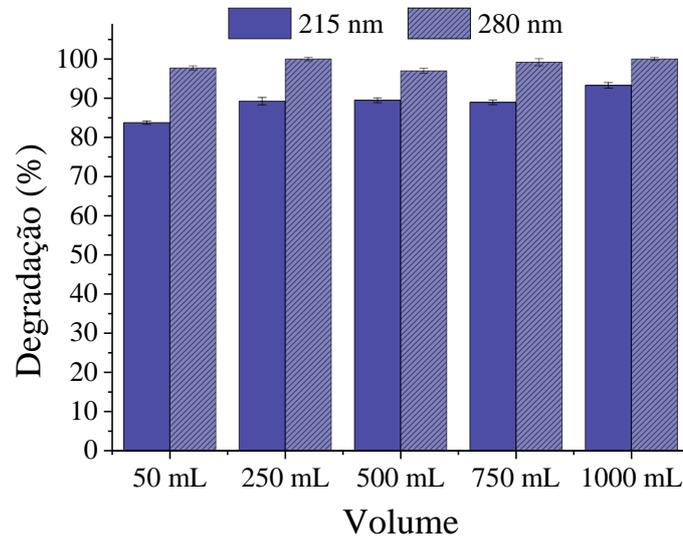
Figura 22 – Estudo da $[H_2O_2]$ empregando POA foto-Fenton heterogêneo utilizando radiação UV-C: A) Espectros UV/Vis antes e após submissão ao POA e B) avaliação da influência da $[H_2O_2]$ no percentual de degradação. Condições: $t = 120$ min; $V = 50$ mL; $[magnetita] = 1$ mg.L⁻¹; pH natural; granulometria < 0,15mm.



Fonte: a autora (2021).

A Figura 22 A) mostra que todas as concentrações do agente oxidante testadas foram capazes de promover a degradação dos fármacos. Na análise da Figura 22 B) foi possível observar que o aumento da $[H_2O_2]$ de 40 a 80 mg.L⁻¹ favoreceu o processo de degradação e utilizando esta última concentração foram obtidos percentuais de 83,76 e 97,16% para os λ de 215 e 280 nm, respectivamente. No entanto, ao passar a $[H_2O_2]$ para 100 mg.L⁻¹ houve um desfavorecimento da eficiência do tratamento, visto que os percentuais de degradação obtidos foram inferiores aos valores obtidos para 80 mg.L⁻¹ de H_2O_2 . O mesmo comportamento foi relatado no processo homogêneo do presente estudo, onde foi verificado que o excesso de H_2O_2 causou substituição dos radicais hidroxilas por espécies menos reativas, como os radicais superóxidos, o que diminuiu a eficiência do tratamento, conforme também mencionado por Galeano *et al.* (2019). Além disso, percebe-se que não há grandes diferenças ao fazer uso de 60 e 80 mg.L⁻¹ de H_2O_2 (< 3%), seguindo-se os estudos com a menor concentração do agente oxidante, a fim de minimizar os custos do processo. Em seguida, com o objetivo de garantir a eficiência ao utilizar um volume maior de solução a ser tratada foi realizado um estudo variando este parâmetro (Figura 23).

Figura 23 - Estudo da variação do volume no POA foto-Fenton utilizando radiação UV-C. Condições: $t = 120$ min; granulometria $< 0,15$ mm; [magnetita] = 1 mg.L^{-1} ; pH natural; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$.



Fonte: a autora (2021).

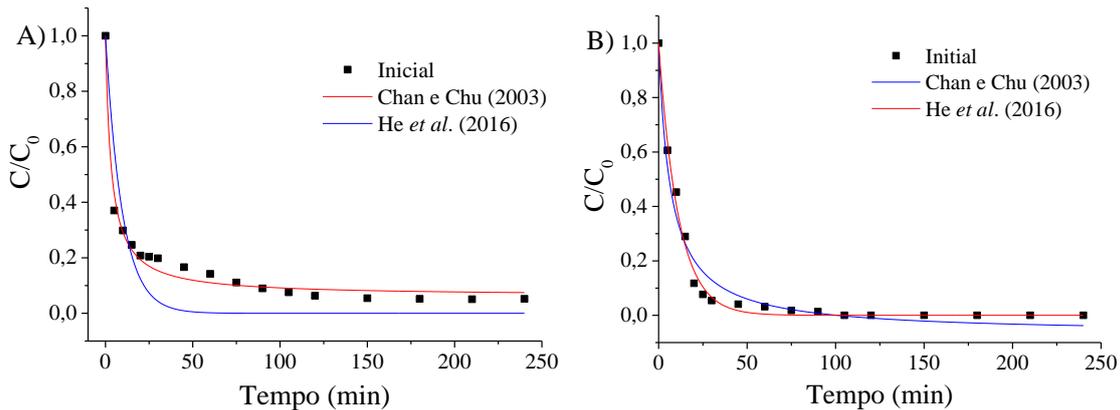
Com base nos resultados apresentados na Figura 23, verificou-se que assim como nos processos homogêneos a variação de volume (de 50 até 1000 mL) acompanhada do aumento da área superficial (de 18,85 até 408,72 cm²), manteve a eficiência do processo foto-Fenton heterogêneo para os dois λ acompanhados. Analisando o processo de menor volume (50 mL) com o de maior volume (1000 mL), é possível observar um aumento de quase 10% (de 83,7 para 93,3 %) no percentual de degradação para o λ de 215 nm. Isto indica que o aumento no volume tratado melhorou eficiência deste processo. Fato este que pode estar associado a uma maior área superficial disponível para absorção dos fótons emitidos pela radiação empregada (SILVA *et al.* 2020b). Posto isto, a avaliação cinética foi conduzida com um volume de solução igual a 1000 mL.

4.4.3 Estudo cinético: processos oxidativos avançados heterogêneos

Com base nas condições operacionais estabelecidas na etapa anterior ($V = 1000$ mL; granulometria $< 0,15$ mm; [magnetita] = 1 mg.L^{-1} ; pH natural e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$), a cinética reacional do processo foto-Fenton com utilização da magnetita comercial como catalisador foi monitorada. Assim sendo, os ajustes aos modelos podem ser visualizados na

Figura 24. De modo análogo ao estudo realizado no POA homogêneo, os modelos cinéticos empregados foram os propostos por Chan e Chu (2003) e He *et al.* (2016).

Figura 24 - Cinética de degradação da solução aquosa dos fármacos empregando POA foto-Fenton com radiação UV-C: A) 215 nm e B) 280 nm. Condições experimentais: V = 1000 mL; granulometria < 0,15 mm; [magnetita] = 1 mg.L⁻¹; pH natural; [H₂O₂] = 60 mg.L⁻¹; T = 31 ± 1 °C e p = 1 atm.



Fonte: a autora (2021).

Ao analisar a Figura 24, é possível observar que a degradação da solução dos fármacos se deu de forma mais acentuada nos primeiros 50 min de reação, nos λ acompanhados (215 e 280 nm). É possível verificar também que após 180 min de reação o sistema se estabiliza, com degradações de 94,81 e 100% para os dois λ , em respectivo. Ressalta-se ainda que, após o acompanhamento cinético, o teste para identificação da $[H_2O_2]_{res}$ foi realizado, onde obteve-se quantidade entre $0,5 \leq [H_2O_2]_{res} \leq 2 \text{ mg.L}^{-1}$. Este valor é ainda melhor do que o obtido por Santos *et al.* (2020) ao promover a degradação de uma solução aquosa contendo a mistura dos fármacos meloxicam, tenoxicam e cetoprofeno via processo foto-Fenton. Após 120 min de tratamento os autores identificaram uma quantidade entre $10 \leq [H_2O_2]_{res} \leq 25 \text{ mg.L}^{-1}$.

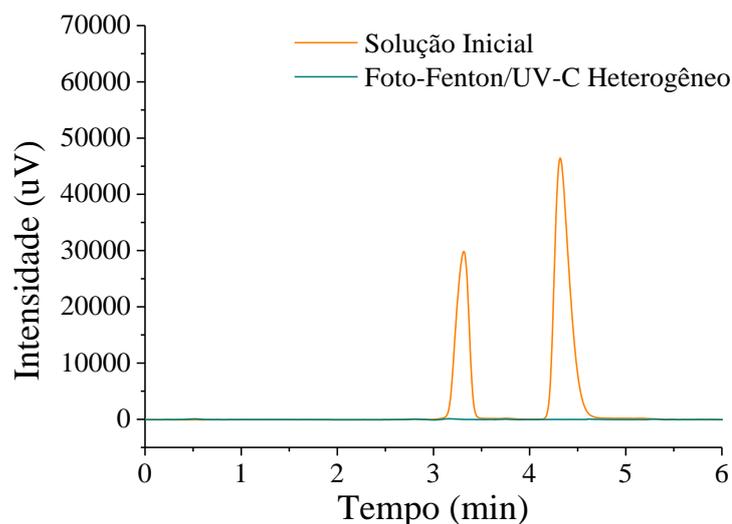
Tendo em vista uma maior compreensão desses modelos, foram então calculados os principais parâmetros dos modelos cinéticos em estudo. Para o modelo proposto por Chan e Chu (2003) verificou-se os seguintes resultados: $1/\rho$ iguais a 0,29 e 0,16 min⁻¹; $1/\sigma$ de 0,94 e 1,07 e R^2 iguais a 0,99 e 0,97 para os λ de 215 e 280 nm, respectivamente. Já para o modelo proposto por He *et al.* (2016) os valores da constante cinética (k) foram iguais a 0,10 e 0,09 min⁻¹, enquanto os valores de R^2 foram iguais a 0,77 e 0,99 para os λ de 215 e 280 nm, em respectivo. Para este modelo verifica-se que não há diferença significativa no que diz respeito as constantes cinéticas observadas para os dois λ analisados.

Diante do exposto verifica-se que entre os dois modelos avaliados, o primeiro foi o que melhor descreveu os dados experimentais para o processo testado, tendo em vista que obteve valores $\geq 0,97$ para os dois comprimentos de onda avaliados. Já o segundo modelo só conseguiu obter valores acima de 0,97 para 280 nm; não descrevendo tão bem os dados experimentais para o λ de 215 nm.

De posse dos resultados das constantes cinéticas dos modelos, foi possível identificar em qual λ a degradação dos contaminantes acontece de forma mais rápida e também qual apresenta maior potencial de oxidação (PAULINO; ARAÚJO; SALGADO, 2015). Sabe-se que quanto maior a razão $1/\rho$ (CHAN; CHU, 2003) e k (HE *et al.* 2016), mais rápida é a degradação do composto estudado, sendo assim, o λ de 215 nm foi o que apresentou maiores valores para esses parâmetros. Já para a capacidade oxidativa do sistema, que é representada pela razão $1/\sigma$, constatou-se que o λ de 280 nm foi o que apresentou maior valor.

Posteriormente, de modo a verificar se houve ou não formação de intermediários ao final da cinética de degradação dos fármacos em solução (240 min), esta foi analisada através de metodologia cromatográfica. Os cromatogramas obtidos antes e após o POA foto-Fenton heterogêneo estão dispostos na Figura 25.

Figura 25 - Cromatograma da solução aquosa dos fármacos antes e após submissão ao POA foto-Fenton/UV-C heterogêneo.



Fonte: a autora (2021).

O cromatograma apresentado na Figura 25 mostra que para o processo foto-Fenton empregando radiação UV-C e fonte de ferro heterogênea (magnetita) não foi evidenciada a

formação de subprodutos ao final do processo analisado. Este resultado é relevante uma vez que para os processos homogêneos foi constatada a presença de intermediários após o término dos tratamentos (fotoperoxidação e foto-Fenton). Segundo Gou *et al.* (2021) processos homogêneos e heterogêneos conduzem a diferentes rotas de degradação, o que explica a diferença dos cromatogramas após término dos tratamentos. Os autores constataram que a degradação dos fármacos ciprofloxacina e ofloxacina apresentou melhor resultado com POA heterogêneo. Contudo, eles ressaltam que estudos mais detalhados sobre possíveis intermediários devem ser realizados empregando a técnica de espectrometria de massas. Diante do exposto e visando corroborar os resultados obtidos no presente trabalho, testes de toxicidade foram realizados e estão descritos a seguir.

4.4.4 Avaliação da toxicidade: sementes e bactérias

Nesta etapa, as amostras foram analisadas antes e após a submissão ao POA foto-Fenton heterogêneo, utilizando as mesmas condições do estudo cinético. Para esses ensaios, assim como nos tratamentos homogêneos, três tipos de sementes foram testados, agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*). Para isso, os índices de germinação e crescimento radicular foram calculados (Tabela 7).

Tabela 7 - Valores dos IG(%) e ICR para as sementes de agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*) para avaliação da toxicidade da solução de fármacos antes e após submissão ao POA heterogêneo.

Semente	Agrião		Cenoura		Tomilho	
	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR
Controle negativo	100	1,0	100	1,0	100	1,0
Solução inicial	104	1,0	110	1,0	145	1,2
Foto-Fenton heterogêneo	131	1,3	135	1,0	114	1,3

Fonte: a autora (2021).

A partir dos dados apresentados na Tabela 7, é possível observar que os índices de germinação e do crescimento radicular da solução tratada foram superiores ao controle negativo e da solução inicial, indicando que a solução não apresentou efeito tóxico para os três tipos de sementes analisadas. Essa afirmação pode ser corroborada com o cromatograma apresentado no item anterior, visto que não houve formação de novos picos. Continuando a avaliação da toxicidade as mesmas soluções antes e após o tratamento foram submetidas a

testes utilizando as bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*. Para tal, o percentual de crescimento dos microrganismos inoculados foi considerado (Tabela 8).

Tabela 8 - Resultados da média DO_{600} e do percentual de crescimento das bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis* para avaliação da toxicidade da solução de fármacos antes e após submissão ao POA heterogêneo.

Amostra	<i>Escherichia coli</i>		<i>Salmonella enteritidis</i>	
	Média $DO_{600} \pm \sigma$	Crescimento (%)	Média $DO_{600} \pm \sigma$	Crescimento (%)
Controle	0,214 ± 0,017	100	0,197 ± 0,012	100
Solução inicial	0,210 ± 0,016	98,13	0,212 ± 0,046	107,61
Foto-Fenton/UV-C	0,029 ± 0,042	13,55	0,0195±0,002	9,89

Fonte: a autora (2021).

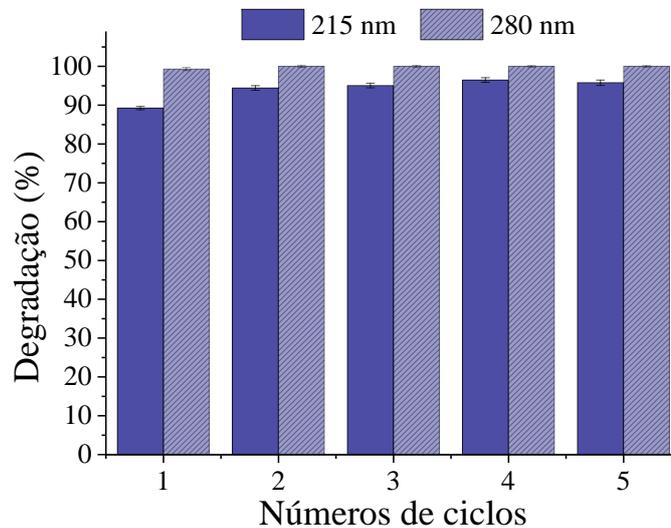
Conforme mostrado na Tabela 7, a solução tratada pelo POA heterogêneo apresentou toxicidade para as duas espécies de bactérias analisadas, visto que o percentual de crescimento das espécies foi bem abaixo dos valores obtidos tanto ao controle quanto a solução inicial. O mesmo comportamento foi observado por Giri e Golder (2015), os autores avaliaram a toxicidade da solução dos fármacos cloranfenicol, ciprofloxacino e dipirona após submissão do processo Fenton e foto-Fenton utilizando a bactéria *Escherichia coli* e observaram uma redução no percentual de crescimento destes microrganismos.

Uma vez investigada a toxicidade após o tratamento, passou-se a etapa de avaliação da reutilização do catalisador.

4.4.5 Ensaios de reutilização da magnetita

Principalmente do ponto de vista econômico, a capacidade de reutilização do catalisador é um fator importante que deve ser avaliado. Para tal, a estabilidade e a capacidade de reutilização do mineral foram testadas através de ensaios fotocatalíticos em cinco ciclos consecutivos de tratamento, utilizando as mesmas condições experimentais do acompanhamento cinético. Na Figura 26 estão apresentados os resultados obtidos para o estudo de reuso da magnetita.

Figura 26 - Resultados das degradações via foto-Fenton/UV-C empregando [magnetita] = 1 g.L⁻¹.

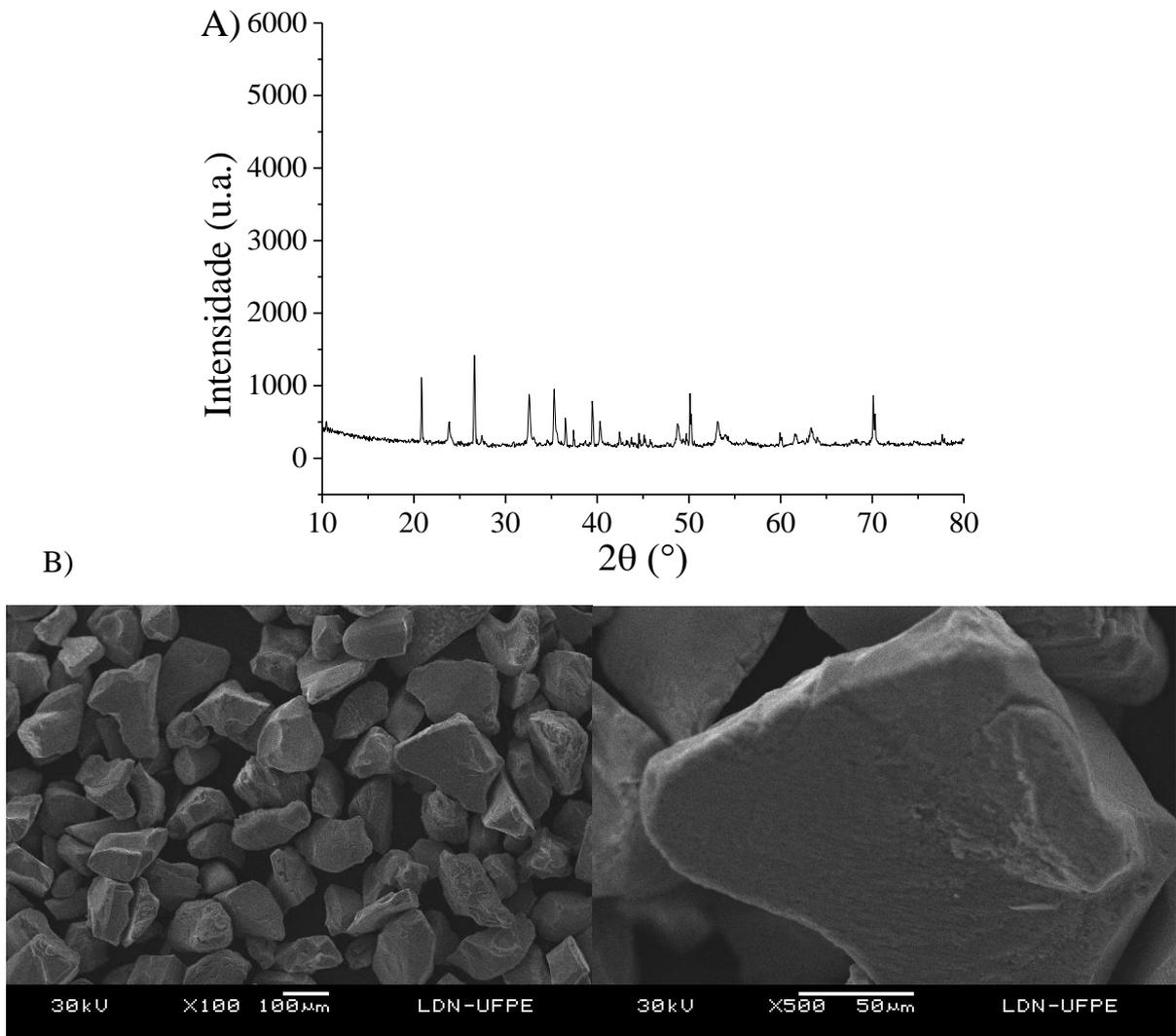


Fonte: a autora (2021).

Conforme pode ser observado na Figura 26 percebe-se que após ser reutilizado 5 vezes a magnetita não perdeu a eficiência, pelo contrário foi observado inclusive um aumento da degradação dos fármacos, que foi estabilizada em torno de 95 e 99,7% para os λ 215 e 280 nm, respectivamente. Este aumento pode estar associado a diminuição da quantidade de impurezas presentes no catalisador, mesmo após as lavagens iniciais, que ficaram retidas em sua estrutura. Deste modo, pode-se afirmar que o catalisador empregado pode ser reutilizado pelo menos por 5 ciclos sem comprometer a eficiência do tratamento. Resultado semelhante foi obtido por Emídio; Hammer; Nogueira (2020), que constataram uma alta atividade catalítica da magnetita mesmo após o uso por 4 ciclos; no tratamento dos fármacos fluorouracil e ciclofosfamida (empregados no tratamento do câncer).

Nesse estudo, análises de ferro dissolvido foram realizadas e mostraram que a quantidade do metal lixiviado apresentou valores de 0,0 (não detectado); 0,005; 0,008; 0,017 e 0,027 mg.L⁻¹, para 1, 2, 3, 4 e 5 ciclos de uso da magnetita, respectivamente. Tendo em vista que os valores apresentados são muito baixos, é possível considerar que não houve influência do mecanismo homogêneo na reação, sobretudo quando se verifica que para o tratamento homogêneo foi necessário utilizar [Fe] iguais a 1 e 2 mg.L⁻¹ para as radiações UV-C e LED, respectivamente. Em seguida, a magnetita pós-tratamento foi caracterizada por meio das técnicas de DRX, MEV-EDS (Figura 27).

Figura 27 – Caracterização da magnetita após uso no processo foto-Fenton através das técnicas de: A) DRX e B) MEV.



Fonte: a autora (2021).

Ao analisar a Figura 27 A) percebe-se a presença dos picos relatados para a magnetita comercial antes do uso como catalisador (Figura 17, item 4.4.1) no processo estudado. Contudo, percebe-se uma diminuição acentuada da intensidade do pico posicionado em $26,64^\circ$ (211), que foi tido como característica de um material deficiente de Fe(II), no caso a maghemita descrita por Ivanshchenko *et al.* (2015). As demais diminuições das intensidades dos picos foram pouco significativas não contribuindo assim para uma interferência negativa na atuação do catalisador. Ademais, conforme descrito no item 4.4.5, foi verificada uma maior degradação dos fármacos após reutilização do catalisador; o que pode ser corroborado pela mencionada redução do pico de maghemita, sugerindo uma menor quantidade de impurezas no material e uma maior disponibilidade, portanto, dos íons de ferro.

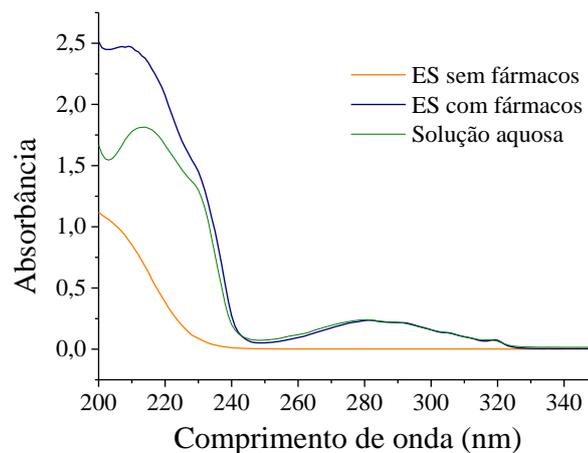
No que diz respeito a análise da Figura 27B), não foi notada diferença significativa entre as imagens de MEV, com presença de partículas irregulares com superfície rugosa; reforçando mais uma vez que o material utilizado não apresenta características adsorptivas. Em sequência, foi realizada a análise semiquantitativa de energia dispersiva (EDS), para determinar os elementos presentes no catalisador. Através da análise foi possível verificar a presença dos elementos Fe (64,6%), Si (21,3%) e O (10,3%) e pequenas quantidades de Mg (0,6%), Mn (1,8%), Ca (1,0%) e S (0,5%). Percebe-se ao comparar estes dados com os obtidos para a magnetita antes da aplicação do POA que não houve diferenças significativas entre as quantidades e os elementos presentes na amostra. Portanto, ressalta-se mais uma vez que o material pode ser empregado para uso em POA.

Finalizado o estudo com solução aquosa, passou-se a etapa de tratamento do efluente do sintético.

4.5 EFLUENTE SINTÉTICO: TRATAMENTOS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEO

Após definir os tratamentos mais eficientes na degradação da solução aquosa contendo a mistura dos fármacos atenolol e propranolol, passou-se a etapa de avaliação da segunda matriz: o efluente sintético (ES). Inicialmente foi realizada análise de varredura espectral, estando os espectros obtidos apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Espectros do efluente sintético sem e com os fármacos atenolol e propranolol e da solução aquosa contendo os mesmos fármacos.

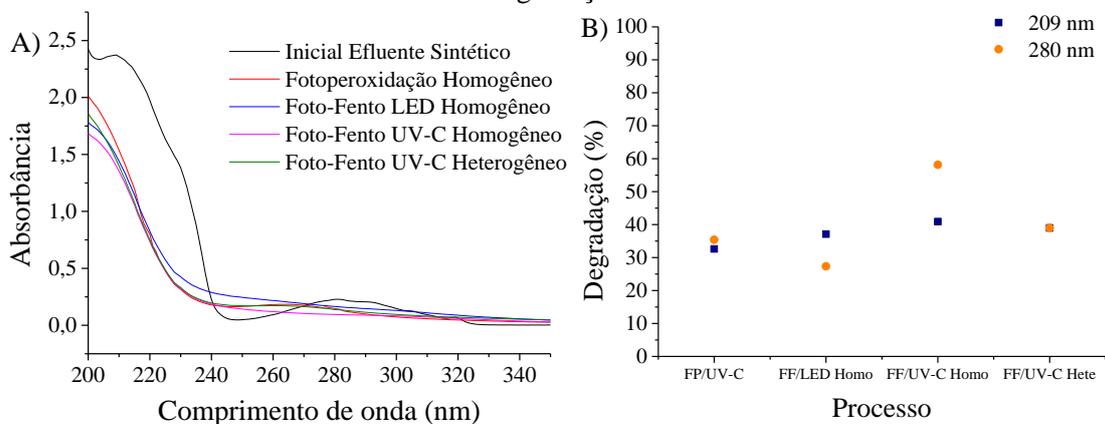


Fonte: a autora (2021).

Analisando a Figura 28, percebe-se que ao comparar os espectros do ES e da solução aquosa (SA) contendo os fármacos, não há definição nítida do pico observado em 215 nm. Este fato pode ser atribuído a presença dos ingredientes utilizados na composição do ES e

descritos no item 3.6. Sendo assim, de modo a acompanhar a degradação do ES, passaram a ser monitorados os λ de 209 e 280 nm. Deste modo seguiu-se com a etapa de tratamento da referida matriz via POA, empregando os sistemas selecionados para o tratamento homogêneo (fotoperoxidação/UV-C; foto-Fenton/LED e foto-Fenton/UV-C) e o heterogêneo (foto-Fenton/UV-C). Os resultados da análise de varredura espectral estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Resultados da degradação do efluente sintético ao empregar os POA fotoperoxidação/UV-C, foto-Fenton UV-C e LED homogêneo e foto-Fenton/UV-C heterogêneo e A) Análise de varredura espectral antes e após os POA B) percentuais de degradação.

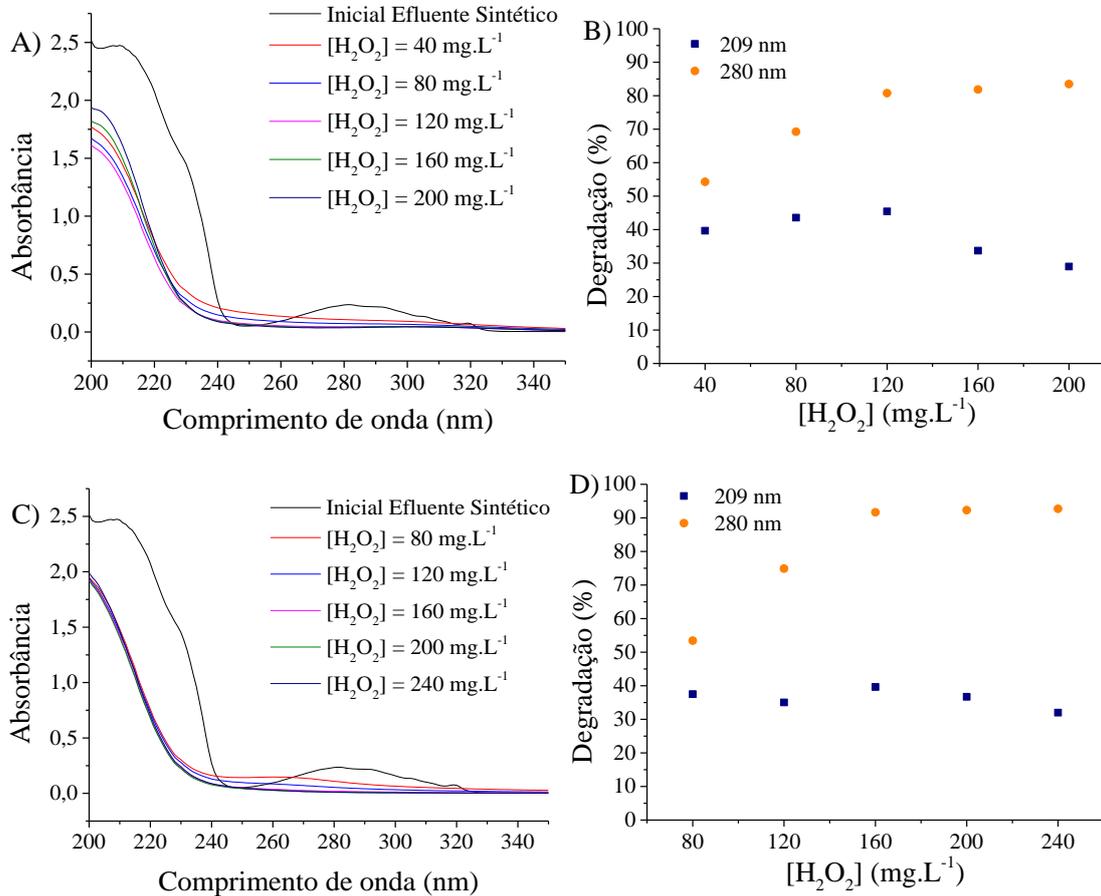


Fonte: a autora (2021).

Dentre os processos homogêneos testados e apresentados na Figura 29, o foto-Fenton utilizando radiação UV-C foi o que apresentou maior percentual de degradação para o ES (40,9 e 58,1% para os λ de 209 e 280 nm). Desta forma, este processo foi escolhido para dar continuidade ao estudo. O processo heterogêneo, mesmo não apresentando degradações tão elevadas (38,6 e 38,3% para os dois λ supracitados) como no sistema com solução aquosa, também foi escolhido, visto que este tratamento não apresentou formação de subprodutos e nem toxicidade para um dos organismos testados (sementes) ao final do processo.

Percebe-se ainda que houve uma redução da eficiência dos tratamentos quando se compara os dados do ES com a SA. Este fato já era esperado devido à complexidade da primeira matriz. Visando melhorar a eficiência dos processos selecionados passou-se a etapa de ajuste dos parâmetros operacionais. Inicialmente, para os dois processos escolhidos, a $[H_2O_2]$ foi estudada os resultados estão apresentados na Figura 30.

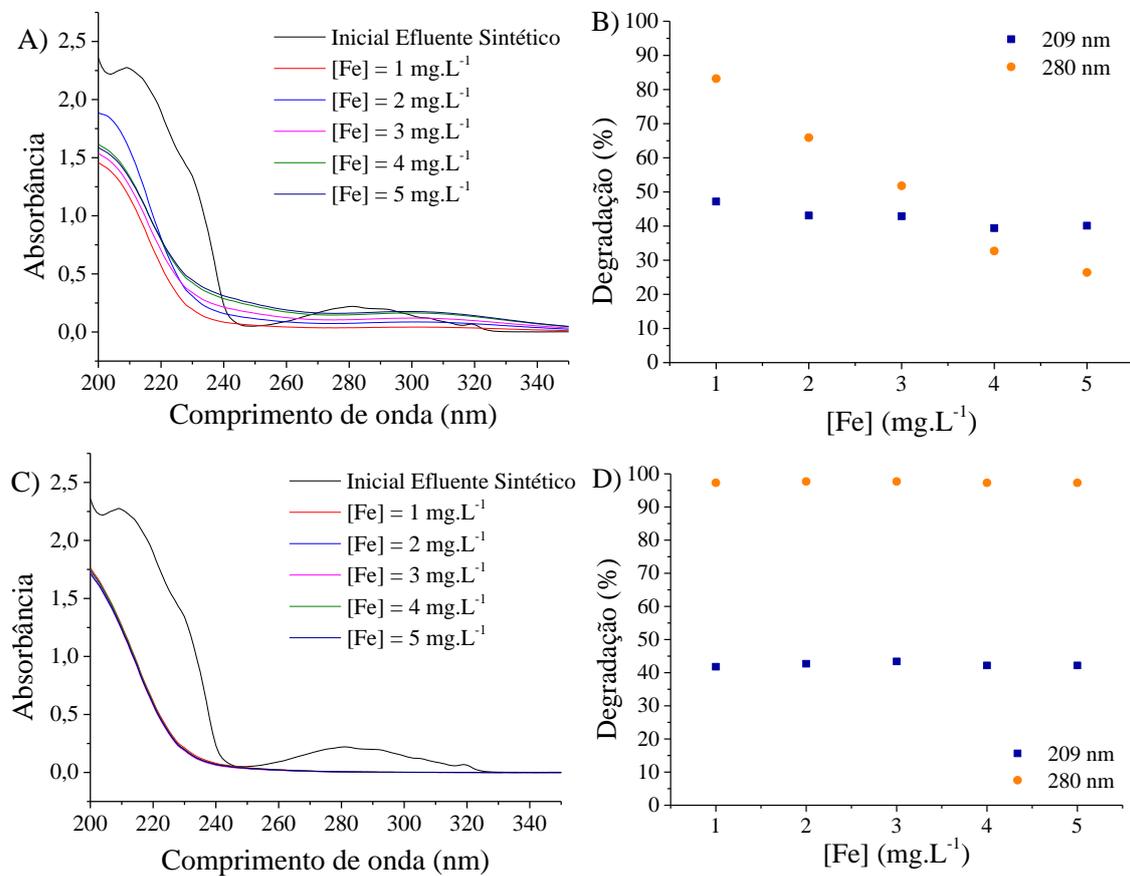
Figura 30 - Influência da $[H_2O_2]$ no POA foto-Fenton para degradação do efluente sintético: A) espectro de UV/Vis antes e após submissão ao POA homogêneo, B) percentual de degradação em cada λ do tratamento homogêneo: C) espectro de UV/Vis antes e após submissão ao POA heterogêneo e D) percentual de degradação em cada λ do tratamento heterogêneo.



Fonte: a autora (2021).

Na análise da Figura 30 A) e 30 C) é possível constatar que não houve formação de novos picos. Observa-se ainda que, nas Figuras 30 B) e 30 D) comportamento semelhante quanto a variação da $[H_2O_2]$ com elevação da eficiência do tratamento até atingir um valor máximo de 120 mg.L^{-1} para o tratamento homogêneo e 160 mg.L^{-1} para o heterogêneo, seguido de decaimento do percentual de degradação para λ 209 nm e estabilização no λ de 280 nm. Fato semelhante foi observado no tratamento da SA, e explicado pela formação de radicais menos reativos, como os superóxidos. Deste modo foram escolhidas as $[H_2O_2]$ supracitada para os estudos seguintes. Em seguida, testou-se diferentes $[Fe]$ para os dois processos selecionados, os resultados obtidos estão dispostos na Figura 31.

Figura 31 - Influência da [Fe] no POA foto-Fenton para o efluente sintético: A) espectro de UV/Vis antes e após submissão ao POA homogêneo e B) percentuais de degradação em cada λ do tratamento homogêneo. C) espectro de UV/Vis antes e após submissão ao POA heterogêneo e D) percentual de degradação em cada λ do tratamento heterogêneo.



Fonte: a autora (2021).

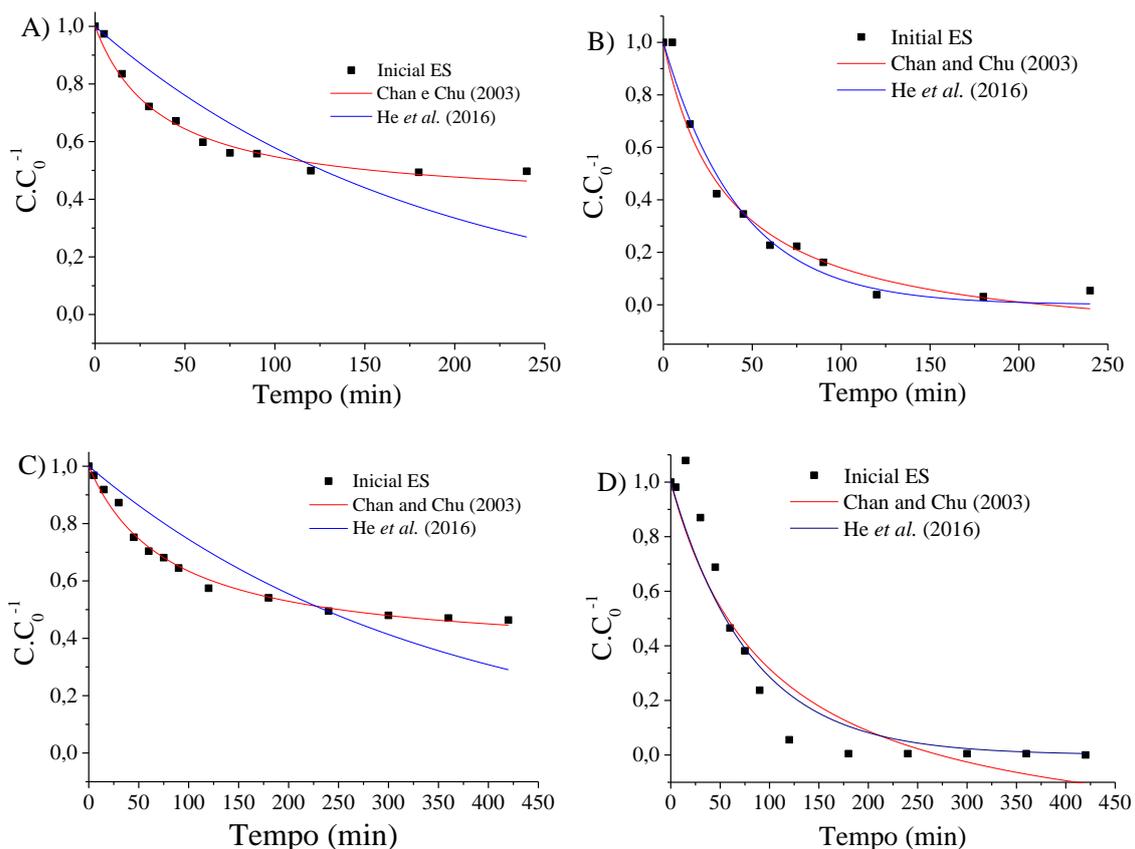
A partir da análise da Figura 31 A) e 31 B) é possível verificar que o aumento da [Fe] de 1 a 5 mg.L⁻¹ diminui o percentual de degradação do efluente sintético quando se fez uso do processo foto-Fenton homogêneo. Nota-se ainda que, a melhor [Fe] foi a de 1 mg.L⁻¹, com degradações de 47,2 e 83,2% nos λ de 209 e 280 nm, respectivamente. Esse fato pode ser justificado pela presença dos compostos orgânicos e os sais inorgânicos no efluente sintético, que atuam como precipitador do ferro, impactando na produção de radicais hidroxila no sistema (GIL; GALEANO; VICENTE, 2019). Já para o processo foto-Fenton heterogêneo (Figura 31 C) e 31 B)) não houve diferença significativa nos percentuais de degradação, atingindo 41,8 e 97,3% de degradação para os λ de 209 e 280 nm, respectivamente. Dessa forma, e diante do que já foi relatado sobre a formação de radicais menos reativos quando se tem excesso de reagente, optou-se por utilizar também a menor concentração do catalisado (1

mg.L⁻¹), finalizando assim os ajustes operacionais do sistema. Na sequência o estudo cinético foi realizado.

4.5.1 Estudo cinético: efluente sintético

De posse dos melhores parâmetros operacionais, foi realizado o monitoramento da cinética para os dois processos selecionados. Na Figura 32 é possível observar o decaimento da concentração dos contaminantes assim como os ajustes aos modelos matemáticos.

Figura 32 - Cinética de degradação do efluente sintético empregando foto-Fenton: A) 209 nm (POA homogêneo); B) 280 nm (POA homogêneo). Condições experimentais processo homogêneo: [H₂O₂] = 120 mg.L⁻¹; Fe = 1 mg.L⁻¹; V = 1000 mL; pH 3 - 4. E C) 209 nm (POA heterogêneo); D) 280 nm (POA heterogêneo). Condições experimentais processo heterogêneo: [H₂O₂] = 160 mg.L⁻¹; Fe = 1 mg.L⁻¹; V = 1000 mL; pH 5 - 6. Para todos os casos: T = 31 ± 1 °C, p = 1 atm.



Fonte: a autora (2021).

Ao observar a Figura 32, verifica-se que tanto para o processo homogêneo quanto para o processo heterogêneo, de uma maneira geral, o modelo proposto por Chan e Chu (2003)

ajustou bem aos dados experimentais. Pode-se constatar ainda um decaimento da concentração dos fármacos mais acentuada para o λ de 280 nm. Os resultados para as constantes cinéticas assim como os coeficientes de regressão linear de cada modelo estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos dos modelos matemáticos propostos por Chan e Chu (2003) e He *et al.* (2016) para os POA foto-Fenton homogêneo e heterogêneo utilizado na degradação do efluente sintético.

Modelo	Chan e Chu (2003)						He <i>et al.</i> (2016)			
	209 nm			280 nm			209 nm		280 nm	
λ	$1/\rho$ (min ⁻¹)	$1/\sigma$	R ²	$1/\rho$ (min ⁻¹)	$1/\sigma$	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
FF/UV-C Homo	0,017	0,62	0,98	0,033	1,16	0,98	0,005	0,63	0,021	0,98
FF/UV-C Hete	0,008	0,66	0,98	0,014	1,37	0,90	0,003	0,72	0,012	0,93

Fonte: a autora (2021).

A partir dos dados da Tabela 9 pode-se verificar que o processo homogêneo ocorreu de forma mais rápida que o heterogêneo, visto que apresentou valores maiores dos parâmetros associados a velocidade da reação ($1/\rho$ e k). No entanto, o processo heterogêneo apresentou maior a capacidade oxidativa nos dois λ acompanhados. Com relação aos coeficientes de regressão linear, como já esperado, o modelo proposto por Chan e Chu (2003) foi o mais adequado, visto que os valores de R^2 obtidos foram iguais ou superiores a 0,90, enquanto o modelo proposto por He *et al.* (2016) apresentou $0,63 \leq R^2 \leq 0,98$.

Em seguida, após o acompanhamento cinético, o teste para identificação da $[H_2O_2]_{res}$ foi realizado. Obteve-se quantidade entre $0,5 \leq [H_2O_2]_{res} \leq 2$ mg.L⁻¹ para o processo homogêneo. Já o heterogêneo não apresentou nenhum resíduo para este parâmetro. Dessa forma, é possível observar que dentre os dois POA testados o que fez uso de catalisador heterogêneo conseguiu consumir 100% do agente oxidante. O estudo da toxicidade também foi realizado para essa matriz.

4.5.2 Estudo da toxicidade: efluente sintético

Nesta etapa, as amostras antes e após serem submetidas aos processos homogêneo e heterogêneo foram avaliadas. Primeiramente, os testes foram realizados frente às sementes. Para tal, foram calculados os índices de germinação e de crescimento radicular (Tabela 10).

Tabela 10 - Valores dos IG(%) e ICR das sementes de agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*) para avaliação da toxicidade da solução de fármacos antes e após submissão ao POA homogêneo e heterogêneo na degradação do efluente sintético.

Sementes Parâmetro	Agrião		Cenoura		Tomilho	
	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR
Controle negativo	100	1,00	100	1,00	100	1,00
Solução inicial	103	1,05	154	1,45	136	1,35
Foto-Fenton/UV-C (homogêneo)	102	1,06	160	1,50	122	1,35
Foto-Fenton/UV-C (heterogêneo)	103	1,07	187	1,65	93	1,09

Fonte: a autora (2021).

Através dos dados descritos na Tabela 10, verifica-se que a germinação e o crescimento radicular de todas as espécies foram superiores ao controle negativo (CN), com exceção da semente de tomilho no POA heterogêneo, indicando que o efluente sintético antes e após os tratamentos não apresentou toxicidade. Essa afirmação é corroborada pelos critérios estabelecidos por Young *et al.* (2012), uma vez que os valores de ICR foram superiores a 0,8. A avaliação da toxicidade também foi testada frente as bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*. O percentual de crescimento dos microrganismos inoculados e a densidade óptica a 600 nm (DO₆₀₀) estão listados na Tabela 10.

Tabela 11 - Resultados da DO₆₀₀ média e do percentual de crescimento das bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis* para avaliação da toxicidade do efluente sintético contendo os fármacos antes e após submissão aos POA homogêneo e heterogêneo.

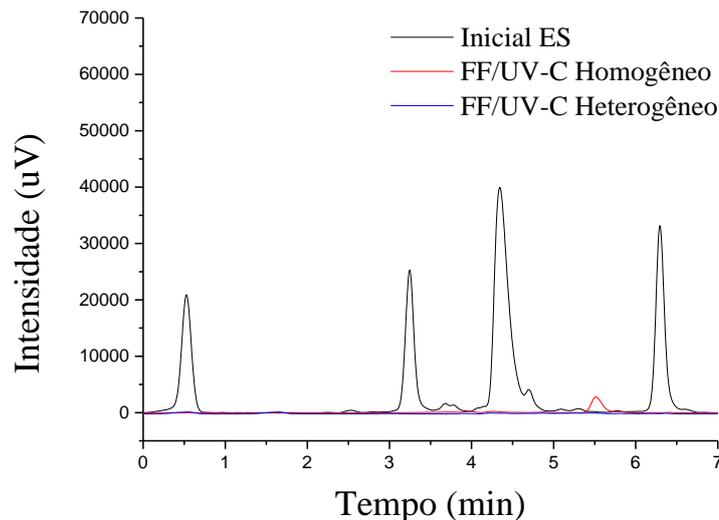
Amostra	<i>Escherichia coli</i>		<i>Salmonella enteritidis</i>	
	Média DO ₆₀₀ ± σ	Crescimento (%)	Média DO ₆₀₀ ± σ	Crescimento (%)
Controle	0,244 ± 0,054	100,00	0,236 ± 0,066	100,00
Solução Inicial	0,193 ± 0,014	78,88	0,356 ± 0,060	149,78
Foto-Fenton/UV-C (homogêneo)	0,329 ± 0,032	114,63	0,290 ± 0,026	105,07
Foto-Fenton/UV-C (heterogêneo)	0,256 ± 0,089	104,83	0,321±0,001	136,01

Fonte: a autora (2021).

Verifica-se através da Tabela 10 que as amostras antes e após os tratamentos via POA não inibiram o crescimento das bactérias, dado que os percentuais observados para este parâmetro foram superiores ao obtido para o controle com exceção da *Escherichia coli* na solução inicial. Constata-se ainda, para esta bactéria, uma redução de apenas 21,12% no seu crescimento, demonstrando uma maior sensibilidade desta espécie com o efluente sintético não tratado. Em seguida, com o objetivo de verificar se houve ou não formação de

intermediários ao final da cinética de degradação do ES contendo os fármacos, este foi analisado por cromatografia. Os cromatogramas obtidos antes e após o processo foto-Fenton homogêneo e heterogêneo estão dispostos na Figura 33.

Figura 33 - Cromatograma do efluente sintético contendo os fármacos antes e após submissão ao POA foto-Fenton/UV-C homogêneo e heterogêneo.



Fonte: a autora (2021).

Ao analisar a Figura 33 é possível verificar a formação de dois picos além dos picos referentes aos fármacos atenolol e propranolol. Estes apresentaram faixa de tempo de retenção entre 0,2 a 0,6 e 6,1 a 6,6 min e estão associados aos demais constituintes do ES. Após a degradação pelos diferentes POA constatou-se que apenas para o tratamento homogêneo houve formação de um intermediário, através do surgimento de um novo pico de baixa intensidade na faixa de tempo de 5,4 a 5,6 min. No entanto, observou-se pelas análises de toxicidade tanto de sementes quanto de bactérias que o pico formado não influenciou na toxicidade da solução. Para o processo foto-Fenton heterogêneo, assim como obtido para a solução aquosa, não foi evidenciada formação de compostos intermediários.

4.6 AVALIAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

De posse das condições operacionais mais adequadas, descritas nos itens referentes aos estudos cinéticos, para cada um dos tratamentos selecionados e matrizes testadas, pôde-se avaliar a redução da matéria orgânica. Sendo assim, os dados da DQO para cada sistema estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados da demanda química de oxigênio para a solução aquosa e efluente sintético antes e após os tratamentos.

AMOSTRA	DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	% de redução da DQO
Inicial solução aquosa	71,60	---
Fotoperoxidação/UV-C Homogêneo	4,60	93,50
Foto-Fenton/LED Homogêneo	27,20	61,90
Foto-Fenton/UV-C Homogêneo	10,90	84,80
Foto-Fenton/UV-C Heterogêneo	2,30	96,80
Inicial efluente sintético	135,70	---
Foto-Fenton/UV-C Homogêneo	27,60	79,70
Foto-Fenton/UV-C Heterogêneo	20,60	84,80

Fonte: a autora (2021).

Analisando a Tabela 12 verifica-se que os tratamentos homogêneos conseguiram reduzir de 61,9 a 93,5% a matéria orgânica na solução aquosa, enquanto o processo foto-Fenton/UV-C heterogêneo removeu 96,8%. Já para o efluente sintético foram evidenciadas reduções de 79,7 e 84,8 % para os tratamentos homogêneo e heterogêneo, respectivamente. Dessa forma, de maneira geral pode-se afirmar que o processo heterogêneo, para as duas matrizes analisadas, apresentou maiores percentuais de degradações da DQO. No que diz respeito a legislação estadual, com relação à demanda química de oxigênio (DQO), o órgão regulamentador (Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH)) exige uma redução de pelo menos 60% (PERNAMBUCO, 2003), a depender do tipo de indústria. Deste modo, pode-se que todos os processos aplicados no tratamento do ES alcançaram o nível remoção requerido; indicando assim que podem ser aplicados em efluentes reais.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÃO

O presente trabalho, permitiu concluir que a mistura dos fármacos atenolol e propranolol podem ser tratados via processos oxidativos avançados utilizando tanto uma fonte de ferro homogênea (sulfato ferroso) como heterogênea (magnetita comercial).

No que diz respeito ao tratamento da solução aquosa, o reator de LED apresentou um menor custo operacional, quando comparado com o reator UV-C, mas com uma menor eficiência de degradação para os dois comprimentos de onda avaliados (215 e 280 nm). Ademais, a fotoperoxidação (FP) utilizando radiação UV-C foi a mais eficiente para esta matriz, dentre os tratamentos homogêneos, obtendo uma maior degradação em um menor tempo reacional (240 min), sendo as condições operacionais ideais: $[H_2O_2] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ e pH natural da solução.

Constatou-se ainda, para a SA, que tanto a FP quanto o processo foto-Fenton (FF) (em reator UV-C e LED) seguiram uma cinética de pseudo-primeira ordem. Os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo proposto por Chan e Chu, com valores de coeficiente de regressão linear ($R^2 \geq 0,92$) para os dois tipos de POA supracitados. De modo geral, a análise da toxicidade permitiu verificar que não houve efeito de toxicidade para as 3 sementes testadas (agrião, cenoura e tomilho), exceto para o agrião após tratamento via FP/UV-C e para cenoura para o FF/UV-C. Nestes casos, foi observada a formação de intermediários, em baixas concentrações, após análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

As análises de caracterização da magnetita (comercial) pelas técnicas de difração de raios-X (DRX); espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV); Adsorção/Dessorção de N_2 (BET), permitiram verificar que o mineral utilizado não possui um elevado grau de pureza. Esta afirmação é possível uma vez que foi detectada a presença de elementos não encontrados no composto na sua forma pura (Fe_3O_4).

O estudo da influência das variáveis para o POA FF/UV-C/magnetita indicou que não há diferença da eficiência do tratamento quando se varia a granulometria e o pH. É importante ressaltar que o catalisador empregado pode ser reutilizado por pelo menos 5 ciclos, sem comprometer o tratamento, pelo contrário, foi evidenciada uma maior degradação após o segundo ciclo, fato atribuído a redução de impurezas ainda presentes no material. Além disso,

sugere-se que o uso da magnetita não contribui significativamente para elevação da eficiência do tratamento no que diz respeito a degradação dos fármacos propriamente dita. Contudo, o emprego do catalisador auxiliou no tratamento dos intermediários formados ao longo da reação, não sendo verificada a presença destes compostos ao término do POA via análise de CLAE para a solução aquosa. Ademais para esta matriz foi verificada uma redução de 96,8% a matéria orgânica.

Assim como os processos homogêneos, o tratamento FF/UV-C/magnetita seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem com bom ajuste ao modelo de Chan e Chu ($R^2 \geq 0,97$). Estudos de toxicidade indicaram que o tratamento heterogêneo não inibiu o crescimento nem a germinação das sementes, mas influenciou negativamente no desenvolvimento das bactérias.

Os estudos realizados com os fármacos presentes no ES indicaram que o tratamento via foto-Fenton com radiação UV-C, utilizando magnetita como catalisador, foi o mais eficiente, sobretudo no que diz respeito a remoção da matéria orgânica, reduzindo em 84,8% a DQO. Assim como a AS, a cinética reacional seguiu um modelo de pseudo-primeira ordem, com $R^2 \geq 0,90$ para o modelo proposto por Chan e Chu. Ao término do tratamento desta matriz apenas foi evidenciada a formação de intermediários para o tratamento empregando sulfato ferroso como catalisador, concordando com os resultados obtidos para solução aquosa.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho nota-se a necessidade de aprimoramento da pesquisa. Sendo assim, tem-se as seguintes sugestões:

- Otimização das menores concentrações de reagentes, especialmente de ferro;
- Sintetizar magnetita de modo a obter um catalisador com alto grau de pureza;
- Fazer uso da magnetita sintetizada via POA para aumentar a eficiência do processo foto-Fenton heterogêneo na degradação dos fármacos em solução;
- Aplicar os tratamentos propostos em efluentes oriundos de indústrias farmacêuticas e hospitalares;
- Obter, por meio de condições experimentais adequadas, maiores níveis de conversão da matéria orgânica, conduzindo à formação de compostos inertes ao meio ambiente;
- Analisar a atividade catalítica no tratamento da solução de fármacos outras fontes de minério de ferro como pirita e hematita;

- Realizar testes de toxicidade frente a outros organismos, microcrustáceos, moluscos e peixes;
- Fazer um *scale up* para montagem de uma ETE em escala piloto.

REFERÊNCIAS

- AFONSO-OLIVARES, C.; SOSA-FERRERA, S.; SANTANA-RODRÍGUEZ, 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.
- AHMADI, M.; MADRAKIAN, T.; AFKHAMI, A. Solid phase extraction of amoxicillin using dibenzo-18-crown-6 modified magnetic-multiwalled carbon nanotubes prior to its spectrophotometric determination. **Talanta**, v. 148, p. 122-128, 2016.
- AHMAD, I.; BANO, R.; MUSHARRAF, S. G.; SHERAZ, M. A.; AHMED, S.; TAHIR, H.; ARFEEN Q. U.; MUHAMMAD, S. B.; SHAD, Z.; HUSSAIN, S. F. Photodegradation of norfloxacin in aqueous and organic solvents: A kinetic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 302, p. 1-10, 2015.
- AMETA, R.; CHOHADIA, A. K.; JAIN, A.; PUNJABI, P. B. Fenton and Photo-Fenton Processes. In: *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, cap. 3, p. 49-87, 2018.
- AMORIM, F. de.; FIA, R.; FRANÇA, F. A.; TERRA, L. M.; FIA, F. R. Unidades combinadas rafa-sac para tratamento de água residuária de suinocultura – parte I carga orgânica removida. **Journal of the Brazilian Association of Agricultura Engineering**. v.35, p.1149-1159, 2015.
- ANTONOPOULOU, M.; KOSMA, C.; ALBANIS, T.; KONSTANTINOI, I. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. **Science of The Total Environment**, v. 765, p.144-163, 2021.
- APHA: AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington: APHA, 2012.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente e Água**, v. 11, p. 387-401, 2016.
- ASHFAQ, M.; KHAN, K. N.; REHMAN, M. S. U.; MUSTAFA, G.; NAZAR, M. F.; SUN, Q.; IQBAL, J.; MULLA, S. I.; YU, C. P.; Ecological risk assessment of pharmaceuticals in the receiving environment of pharmaceuticals wastewater in Pakistan. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. V. 136, p. 31-39, 2017.
- AUGUSTO T. M.; CHAGAS P.; SANGIORGE D. L.; LEOD T. C. O. M.; OLIVEIRA L. C.; CASTRO C. S. Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. **Journal of E Environmental Chemical Engineering**, v.6, n.5, p. 6545-6553, 2018.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.

BALLS, M.; COMBES, R.; WORTH, A. The History of Alternative Methods in Toxicology – A volume in History of Toxicology and Environmental Health. 1ª Ed. London, UK: Elsevier Inc, 2019.

BANSAL, P.; VERMA, A.; TALWAR, S. Detoxification of real pharmaceutical wastewater by integrating photocatalysis and photo-Fenton in fixed-mode. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, p. 838-848, 2018.

BARBOSA, M. O.; MOREIRA, N. F. F.; RIBEIRO, A. R.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. **Water Research**, v. 94, p. 257-279, 2016.

BENSALAH, N.; DBIRA, S.; BEDOUI, A. Mechanistic and kinetic studies of the degradation of diethyl phthalate (DEP) by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 11, p. 100224, 2019.

BELTRAME, T. F.; BELTRAME, A. F.; LHAMBY, A. R.; PIRES, V. K. Wastewater, solid waste and environmental education: a discussion about the subject. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.20, n.1, p. 283-294, 2016.

BRIGHT, A.; DEVI, TS Renuga; GUNASEKARAN, S. Application of RP-HPLC and UV-visible spectroscopy for the estimation of atenolol and verapamil in tablets before and after the expiry period. *Int. J. Chem. Tech. Res*, v. 2, p. 865-860, 2010.

BRITO, N. N. D.; SILVA, V. B. M. Processos oxidativos avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 3, p. 3531-3555, 2018.

BOXALL, A. B. A.; KOOKANA, R. S. **Environmental Contaminants and Health Care: An Introduction**, v. 11, c. 1, 2018.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 305-311, 2003.

CHARAMBA, L. V. C.; SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; CHARAMBA, B. C.; MOURA, M. C.; COELHO, L. C. B. B.; OLIVEIRA, J. G. C.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Application of the advanced oxidative process on the degradation of the Greenleaf and purple açai food dyes with kinetic monitoring and artificial neural network modelling. **Water Science & Technology**, v. 78, n. 5, 2018.

CHEN, T.; MA, J.; ZHANG, Q.; XIE, Z.; ZENG, Y.; LI, R.; LIU, H.; LUI, Y.; LV, W.; LIU, G. Degradation of propranolol by UV-activated persulfate oxidation: Reaction Kinetics,

mechanisms, reactive sites, transformation pathways and Gaussian calculation. **Science of the Total Environment**, v. 690, p. 878-890, 2019.

CIZMIC, M.; LJUBAS, D.; CURKOVIC, L.; SKORIC, I.; BABIC, S.; Kinetic and degradation pathways of photolytic and photocatalytic oxidation of the anthelmintic drug praziquantel. **Journal of Hazardous Materials**. V. 323, Part. A, p. 500-512, 2017.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358-371, 2017.

COMBER S.; GARDNER M.; SÖRME P., LEVERETT D.; ELLOR B. Active pharmaceutical ingredients entering the aquatic environment from wastewater treatment works: A cause for concern? **Science of the Total Environment**, v. 613-614, p. 538-547, 2018.

CUTLER, T. D.; ZIMMERMAN, J. J. Ultraviolet irradiation and the mechanisms underlying its inactivation of infectious agents. **Animal Health Research Reviews**, v.12(1), p.15-23, 2011.

DIAO, Z. H.; LIU, J. J.; HU, Y. X.; KONG, L. J.; JIANG, D.; XU, X. R. Comparative study of Rhodamine B degradation by the systems pyrite/H₂O₂ and pyrite/persulfate: Reactivity, stability, products and mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 184, p. 374-383, 2017.

EARLE, S. A. A Terra é azul. São Paulo: SESI - Serviço Social da Indústria, 2018.

EMÍDIO, E. S.; HAMMER, P.; NOGUEIRA, R. F. P. Simultaneous degradation of the anticancer drugs 5-fluorouracil and cyclophosphamide using a heterogeneous photo-Fenton process based on copper-containing magnetites (Fe_{3-x}Cu_xO₄). **Chemosphere**, v. 241, p. 124990, 2020.

ERRAYESS, S. A.; LAHCEN, A. A.; IDRISSE, L.; MARCOALDI, C.; CHIAVARINI, S.; AMINE, A. A sensitive method for the determination of sulfonamides in seawater samples by Solid Phase Extraction and UV-Visible spectrophotometry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 181, p. 276-285, 2017.

FENTON, H. J. H. LXXIII - Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899-910, 1894.

FELICIANO, A. R. S.; ANDRADE DE LUCENA, A. L.; ROCHA SANTANA, R. M. DA; ZAIDAN, L. E. M. C.; MICHELLE DA SILVA, P.; NAPOLEÃO, T. H.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Advanced oxidation processes employment for the degradation of lamivudine: kinetic assessment, toxicity study and mathematical modeling. **Water Quality Research Journal**, v. 55, n. 3, p. 249-260, 2020.

FIGLIAREZZA, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, p. 79-91, 2014.

GAFFNEY, V. J.; ALMEIDA, C. M. M.; RODRIGUES, A.; FERREIRA, E.; BENOLIEL, M. J.; CARDOSO, V. V. Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment. **Water Research**, 2015.

GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, p. 147 – 156, 2015.

GAW, S.; BROOKS, B. W. changing tides: adaptive monitoring, assessment, and management of pharmaceutical hazards in the environment through time. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, p. 1037 – 1042, 2015.

GIANNAKIS, S.; HENDAOU, I.; RTIMI, S.; FURBRINGER, J. M.; PULGARIN, C.; Modeling and treatment optimization of pharmaceutically active compounds by the photo-Fenton process: The case of the antidepressant Venlafaxine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 5, N. 1, p. 818-828, 2017.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Corrigendum to Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189-197, 2017.

GALEANO, L. A.; GUERRERO-FLÓREZ, M.; SÁNCHEZ, C. A.; GIL, A.; VICENTE, M. Á. Disinfection by chemical oxidation methods. In: GIL, A.; GALEANO, L. A.; VICENTE, M. A. (Eds). Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment. **Switzerland Springer**, v. 67, p. 257-295, 2019.

GAO, Y.; GAO, N.; CHEN, J.; ZHANG, J.; YIN, D.; Oxidation of β -blocker atenolol by a combination of UV light and chlorine: Kinetics, degradation pathways and toxicity assessment. **Separation and Purification Technology**, v. 231, 2020.

GODOY, Aline A.; KUMMROW, Fábio; PAMPLIN, Paulo Augusto Z. Occurrence, ecotoxicological effects and risk assessment of antihypertensive pharmaceutical residues in the aquatic environment-A review. **Chemosphere**, v. 138, p. 281-291, 2015.

GIRI, Ardhendu Sekhar; GOLDRER, Animes Kumar. Decomposition of drug mixture in Fenton and photo-Fenton processes: comparison to singly treatment, evolution of inorganic ions and toxicity assay. **Chemosphere**, v. 127, p. 254-261, 2015.

GUERRA, M. M. H.; ALBEROLA, I. O.; RODRIGUEZ, S. M.; LÓPEZ, A. A.; MERINO, A. A.; ALONSO J. M. Q. Oxidation mechanisms of amoxicillin and paracetamol in the photo-Fenton solar process. **Water Research**, v. 156, p. 232-240, 2019.

GUO, Y.; QI, P. S.; LIU, Y. Z. A Review on Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater. **Earth and Environmental Science**, v. 63, 2017.

GUPTA, P. K. Toxicological testing: In vivo systems. Fundamentals of toxicology, **Essential concepts and applications**, chapter 12, p. 131-150, 2016.

GOU, Y.; CHEN, P.; YANG, L.; LI, S.; PENG, L.; SONG, S.; XU, Y. Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: A review. **Chemosphere**, 2020.

GIL, A.; GALEANO, L. A.; VICENTE, M. A.; Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment. The Handbook of Environmental Chemistry Series. Vol. 67. Springer. Cham, Switzerland. 2019.

HABIBI, N. Preparation of biocompatible magnetite – carboxymethyl cellulose nanocomposite: Characterization of nanocomposite by FTIR, XRD, FESEM and TEM. **Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 131, p. 55 – 5, 2014.

HAMMOND, J. P.; Chapter 11 – The Use of Spectrophotometry in the Pharmaceutical Industry. **Experimental Methods in the Physical Sciences**. V. 46, p. 409-456, 2014.

HE, Y.; SUTTON, N. B.; RIJNAARTS, H. H. H.; LANGENHOFF, A. A. M. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.182, p.132-141, 2016.

HEBERLE A. N. A.; GARCÍA-GABALDÓN M.; ORTEGA E. M.; BERNARDES A. M.; PÉREZ-HERRANZ V. Study of the atenolol degradation using a Nb/BDD electrode in a filter-press reactor. **Chemosphere**, v.236, 2019.

HOSNY, N. M.; HUDDERSMAN, K.; EL-GIZAWY, S. M.; ATAIA, N. N. New approach for simultaneous analysis of commonly used antigout drugs by HPLC/UV method; Application in pharmaceutical and biological analysis. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 717 – 728, 2019.

HOLLMAN, J.; DOMINIC, J. A.; ACHARI, Gopal. Degradation of pharmaceutical mixtures in aqueous solutions using UV/peracetic acid process: Kinetics, degradation pathways and comparison with UV/H₂O₂. **Chemosphere**, v. 248, p. 125911, 2020.

HONG, C. H.; KIM, M. W.; ZHANG, W. L.; MOON, I. J.; CHOI, H. J. (2016). Fabrication of smart magnetite/reduced graphene oxide composite nanoparticles and their magnetic stimuli-response. **Journal of colloid and interface science**, v. 481, p. 194-200, 2020.

HU, J.; JING, X.; ZHAI, L.; GUO, J.; KUN, L.; MAO, L.; BiOCl facilitated photocatalytic degradation of atenolol from water: Reaction Kinetics, pathways and products. **Chemosphere**, v. 220, p. 77 – 85, 2019.

IOVINO, P.; CHIANESE, S.; CANZANO, S.; PRISCIANDARO, M., MUSMARRA, D. Degradation of Ibuprofen in Aqueous Solution with UV Light: the Effect of Reactor Volume and pH. **Water Air Soil Pollut**, 227-194, 2016.

IVASHCHENKO, O.; JURGA-STOPA, J.; COY, E.; PEPLINSKA, B.; PIETRALIK, Z.; JURGA, S.; Fourier transform infrared and Raman spectroscopy studies on magnetite/Ag/antibiotic nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 400-409, 2016.

JAFARIKOJOUR, Morteza et al. Application of a new immobilized impinging jet stream reactor for photocatalytic degradation of phenol: Reactor evaluation and kinetic

modelling. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 364, p. 613-624, 2018.

KAKAVANDI, B.; BABAEI, A. A. Heterogeneous Fenton-like oxidation of petrochemical wastewater using a magnetically separable catalyst (MNPs@ C): process optimization, reaction kinetics and degradation mechanisms. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, n. 88, p. 84999-85011, 2016.

KAKAVANDI, B.; TAKDASTAN, A.; JAAFARZADEH, N.; AZIZI, M.; MIRZAEI, A.; AZARI, A. Application of Fe₃O₄@ C catalyzing heterogeneous UV-Fenton system for tetracycline removal with a focus on optimization by a response surface method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.314, p.178-188, 2016.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMOLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189-207, 2018.

KOLLIAS, K.; MYLONA, E.; ADAM, K.; CHRYSOCHOOU, M.; PAPASSIOPI, N.; XENIDIS, A. Characterization of phosphate coating formed on pyrite surface to prevent oxidation. **Applied Geochemistry**, v. 110, p. 104435, 2019.

KHUZWAYO, Z.; CHIRWA, E. M. N.; Analysis of catalyst photo-oxidation selectivity in the degradation of polyorganochlorinated pollutants in batch systems using UV and UV/TiO₂. **South African Journal of Chemical Engineering**. V. 23, p. 17-25, 2017.

MET, L. S.; MASELLI, B. S.; UMBUZEIRO, G. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Monitoring ecotoxicity of disperse red 1 dye during photo-Fenton degradation. **Chemosphere**, v. 148, p. 511-517, 2016.

LOPEZ-LOPEZ, C.; MARTÍN-PASCUAL, J.; MARTÍNEZ-TOLEDO, M. V.; MUNÍO, M. M.; HONTORIA, E.; POYATOS, J. M. Kinetic modelling of TOC removal by H₂O₂/UV, photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis processes to treat dye-containing wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 3255-3262, 2015.

LÓPEZ-VINENT, N., CRUZ-ALCALDE, A., GUTIÉRREZ, C., MARCO, P., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S. Remoção de micropoluentes em WW real por foto-Fenton (pH circunneutro e ácido) com lâmpadas BLB e LED. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122-416, 2020.

LIMA, M. J.; SILVA, C. G.; SILVA, A. M. T.; LOPES, J. C. B.; DIAS, M. M.; FARIA, J. L. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 342-351, 2017.

LIU, J.; WONG, W.; *Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China*. **Environment International**, v. 59, p. 208-224, 2013.

LIU, J.; DAN, X.; LU, G.; JIE, S.; WU, D.; YAN, Z.; Investigation of pharmaceutically active compounds in an urban receiving water: Occurrence, fate and environmental risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 154, p. 214-220, 2018.

LI, W.; WU, X.; LI, S.; TANG, W.; CHEN, Y. 2018 Magnetic porous Fe₃O₄/carbon octahedra derived from iron-based metal-organic framework as heterogeneous Fenton-like catalyst. *Applied Surface Science*, 436, 252-262.

LUCENA, A. L. A.; NAPOLEÃO, D. C.; SILVA, H. V. C.; SANTANA, R. M. R.; RIBEIRO, B. G.; DUARTE, M. M. B. Degradation of the pharmaceuticals lamivudine and zidovudine using advanced oxidation processes. *Ciência e Natura*, v.42, 2020.

LUMBAQUE, E. C.; ARAÚJO, D. S.; KLEIN, T. M. TIBURTIUS, E. R. L.; ARGUELLO, J. SIRTORI, C. Solar photo-Fenton-like process at neutral pH: Fe(III)-EDDS complex formation and optimization of experimental conditions for degradation of pharmaceuticals. *Catalysis Today*, v. 328, p. 259-266, 2019.

MAIA, I. L. B. O acesso à água potável como direito humano fundamental no direito brasileiro. *Revista do CEPEJ*, v. 20, p. 301-338, 2017.

MALETZ, S.; FLOEHR, T.; BEIER, S.; KLUMPER, C.; BROUWER, A.; BEHNISCH, P.; HIGLEY, E.; GIESY, J. P.; HECKER, M.; GEBHARDT, W.; LINNEMANN, V.; PINNEKAMP, J.; HOLLERT, H. In vitro characterization of the effectiveness of enhanced sewage treatment processes to eliminate endocrine activity of hospital effluents. *Water research*, v. 47, p. 545-557, 2013.

MARCHETTI, M. D.; AZEVEDO, E. B. Degradation of NSAIDs by optimized photo-Fenton process using UV-LEDs at near-neutral pH. *Journal of Water Process Engineering*, v. 35, p. 101171, 2020.

MANASSERO, A.; SATUF, M. L.; ALFANO, O. M. Photocatalytic reactors with suspended and immobilized TiO₂: Comparative efficiency evaluation. *Chemical Engineering Journal*, v. 326, p. 29-36, 2017.

MANOLI, K.; MORRISON, L. M.; SUMARAH, M. W.; NAKHLA, G.; RAY, A. K.; SHARMA, V. K. Pharmaceuticals and pesticides in secondary effluent wastewater: Identification and enhanced removal by acid-activated ferrate (VI). *Water research*, v. 148, p. 272-280, 2019.

MCA.Y.G; HADI.P; HUI.C; KILIN.C; MING-HO TO. Mechanistic study of atenolol, acebutolol and carbamazepine adsorption on waste biomass derived activated carbon. Division of Sustainability, College of Science and Engineering, Hamad Bin Khalifa University, *Qatar Foundation, Doha, Qatar*, 2017.

MELLO, K.; TANIWAKI, R. H.; PAULA, F. R.; VALENTE, R. A.; RANDHIR, T. O.; MACEDO, D. R.; LEAL C. G.; RODRIGUES C. B.; HUGHES, R. M. Multiscale land use impacts on water quality: Assessment, planning, and future perspectives in Brazil. *Journal of Environmental Management*, v. 270, 2020.

MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; AGÜERA, A.; LLORCA, M.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; MALATO, S. Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real municipal wastewater effluents: Acute and chronic toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 442-451, 2017.

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

MIAO, D.; PENG, J.; ZHOU, X.; QIAN, L.; WANG, M.; ZHAI, L.; GAO, S. Oxidative degradation of atenolol by heat-activated persulfate: kinetics, degradation pathways and distribution of transformation intermediates. **Chemosphere**, v.207, p.174-182, 2018.

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.

MORANTE-ZARCERO, S.; SIERRA, I. Simultaneous enantiomeric determination of propranolol, metoprolol, pindolol, and atenolol in natural waters by HPLC on new polysaccharide-based stationary phase using a highly selective molecularly imprinted polymer extraction. **Chirality**, v. 24, n. 10, p. 860-866, 2012.

MONTEIRO, R. T.; SANTANA, R. M. R.; SILVA, A. M. R. B.; LUCENA, A. L. A.; ZAIDAN, L. E. M. C.; SILVA, V. L.; NAPOLEÃO, D. C. Degradation of the pharmaceuticals nimesulide and ibuprofen using photo-Fenton process: toxicity studies, kinetic modeling and use of artificial neural networks. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 22, p. 01-21, 2018.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217-261, 2017.

MUNOZ, M.; PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Preparation of magnetite based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 249-265, 2015.

NAPOLEÃO, D. C.; ZAIDAN, L. E. M. C.; DIAZ, J. M. R.; SANTANA, R. M. R.; MONTENEGRO, M. C. B.; ARAUJO, A. N.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L.; Use of the photo-Fenton process to discover the degradation of drugs present in water from the Wastewater Treatment Plants of the pharmaceutical industry. **Afinidad (Barcelona)**, 2018.

NASCIMENTO, G. E. D.; OLIVEIRA, M. A. S.; SANTANA, R. M. R.; RIBEIRO, B. G.; SALES, D. C. S.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; NAPOLEÃO D. C.; SOBRINHO, M. A. M.; DUARTE, M. M. M. B. Investigation of paracetamol degradation using LED and UV-C photo-reactors. **Water Science and Technology**, 81(12), p. 2545-2558, 2020.

NGUYEN, V. H.; SMITH, S. M.; WANTALA, K.; KAJITVICHYANUKUL, P. Photocatalytic remediation of persistent organic pollutants (POPs): a review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 8309 – 8337, 2020.

ORTA, M. M.; MEDINA-CARRASCO, S.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Adsorption of propranolol onto montmorillonite: Kinetic, isotherm and pH studies. **Applied Clay Science**, v. 173, p. 107 – 114, 2019.

PAÍGA, P.; LOLIC, A.; HELLEBUYCK, F.; SANTOS, L. H. M. L. M.; CORREIA, M.; DELERUE-MATOS, C.; Development of a SPE-UHPLC-MS/MS methodology for the determination of non-steroidal anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in seawater. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. V. 106, p. 61-70, 2015.

PAÍGA, P.; SANTOS, L. H. M. L. M.; DELERUE-MATOS, C.; Development of a multi-residue method for the determination of human and veterinary pharmaceutical and some of their metabolites in aqueous environmental matrices by SPE-UHPLCMS/MS. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. V. 135, p. 75-86, 2017.

PAIVA, V. A.; PANIAGUA, C. E.; RICARDO, I. A.; GONÇALVES, B. R.; MARTINS, S. P.; DANIEL, D.; MACHADO, A. E.; TROVÓ, A. G. Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process. **Journal of The Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1086-1092, 2018.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos Environment**, v. 5, p. 98-106, 2013.

PATROLECCO, L.; ADEMOLLO, N.; GRENNI, P.; TOLOMEI, A.; CARACCILO, A. B.; CAPRI, S.; Simultaneous determination of human pharmaceuticals in water samples phase extraction and HPLC with UV-fluorescence detection. **Microchemical Journal**. V. 107, p. 165-171, 2013.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; PEREIRA, N.; LIMA, R.; FARIA, J. L.; GOMES, H. T.; SILVA, A. M. Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p.45-52, 2015.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 347-352, 2015.

PERNAMBUCO. Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco (CPRH). **CPRH N 2.001**: Controle de carga orgânica em efluentes. Recife, PE, 2003.

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

RAJPUT, S.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D.; Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 468, p. 334 – 346, 2016.

RAOUFI, A.; EBRAHIMI, M.; BOZORGNEHR, M. R. Application of response surface modeling and chemometrics methods for the determination of Atenolol, Metoprolol and Propranolol in blood sample using dispersive liquid-liquid microextraction combined with HPLC-DAD. **JOURNAL OF Chromatography B**, v. 1132, 2019.

ROSMAN, N.; SALLEH, W. N. W.; MOHAMED, M. A.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A. F.; HARUN, Z. Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 236-260, 2018.

SANTANA, R. M. R.; MOURA, T. C. L.; NASCIMENTO, G. E.; CHARAMBA, L. V. C.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Photocatalytic oxidation of clozapine using TiO₂ immobilized in polystyrene: effect of operation parameters and artificial neural network modeling. **Revista electronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.23, p. 01-11, 2019.

SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C. DUARTE, M. M. B. Degradation and kinetic study of Reactive blue BF-5G and Remazol red RB 133% dyes using Fenton and photo-Fenton process. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 104-118, 2017.

SANTOS, M. M. M.; SILVA, T. D.; LUCENA, A. L. A.; NAPOLEÃO, C. D.; DUARTE, M. M. M. B. Degradation of Ketoprofen, Tenoxicam and Meloxicam Drugs by Photo-Assisted Peroxidation and Photo-Fenton Processes: Identification of Intermediates and Toxicity Study. **Water Air Soil Pollut**, v. 231, p. 35, 2020.

SARKAR, S.; BHATTACHARJEE, C.; CURCIO, S.; Studies on adsorption, reaction mechanisms and kinetics for photocatalytic degradation of CHD, a pharmaceutical waste. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 121, p. 154-163, 2015.

STELA, L. H. P.; DUARTE, J. C.; PEREIRA, C. O. Métodos de disposição dos rejeitos de minério de ferro alternativos ao método de barragens: uma revisão. **Revista Brasileira de Processos Químicos**, v.1, n.1, p. 1-58, 2020.

SILVA, D. S.; DOVAL, J. C. L. Ecologia de reservatórios e interfaces. **São Paulo, Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo**, 2015.

SILVA, A. P. S.; SOUSA SILVA, T. DE; SANTOS, A. DE A. DOS; RIBEIRO, K. G.; MARQUES, M. M. M.; ALMEIDA, P. M. DE; PERON, A. P. Toxicity of Carmine Cochineal and Caramel IV Dyes to Terrestrial Plants and Micro-crustaceans. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 6, p. 1–9, 2020a.

SILVA, J. C.; SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; LUCENA, A. L. A.; SILVA, A. M. R. B.; SÁ, J. L. F.; MELO, A. M. M. A.; NAPOLEÃO, D. C.; DUARTE, M. M. M. B. Evaluation of the degradation potential of different advanced oxidation processes for a textile dye mixture: a kinetic study with mathematical modeling and toxicological tests. **Ciência e Natura**, v. 42, 2020b.

SCARIA, J.; GOPINATH, A.; NIDHEESH, P. V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process. **Journal of Cleaner Production**, e. 124014, 2021.

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environmental Research*. V. 167, p. 223-233, 2018.

SHAHID, M. K.; CHOI, Y. Characterization and application of magnetite Particles, synthesized by reverse coprecipitation method in open air from mill scale. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.495, p.165823, 2020.

SERNA-GALVIS, E. A.; BOTERO-COY, A. M.; MARTÍNEZ-PACHÓN, D.; MONCAYO-LASSO A.; IBÁÑEZ, M.; HERNÁNDEZ, F.; TORRES-PALMA, R. A. Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 154, p. 349-360, 2019.

SHANKARAIHAH, G.; SARITHA, P.; BHAGAWAN, D.; HIMABINDU, V.; VIDYAVATHI S. Photochemical oxidation of antibiotic gemifloxacin in aqueous solutions-A comparative study. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 8-16, 2017.

SHI, X.; TIAN, A.; YOU, J.; YANG, H.; WANG, Y.; XUE, X. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent-Fe₂GeS₄ nanoparticle. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, p. 182-189, 2018.

SHI, Y.; SHEN, G.; GENG, J.; FU, Y.; LI, S.; WU, G.; WANG, L.; XU, K.; REN, H.; Predictive models for the degradation of 4 pharmaceutically active compounds in municipal wastewater effluents by the UV/H₂O₂ process. **Chemosphere**, v. 263, p. 127944, 2021.

SIDDIQUI, M. R.; ALOTHMAN, Z. A.; RAHMAN, N. Analytical techniques in pharmaceutical analysis: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1409-S1421, 2017.

SILVA, S. W.; PRADO, J. M.; HEBERLE, A. N. A.; SCHNEIDER, D. E.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M.; Electrochemical advanced oxidation of Atenolol at Nb/BDD thin film node. **Jornal of Electroanalytical Chemistry**, v. 844, p. 27-33, 2019.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

SOUSA, J. C. G.; RIBEIRO, A. R.; BARBOSA, M. O.; PEREIRA, F. R.; SILVA, A. M. T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 146-162, 2018.

STEFAN, M. I. **Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications**. IWA Publishing, 2018.

TAKDASTAN, A.; MAHVI, A. H.; LIMA, E. C.; SHIRMARDI, M.; BABAEI, A. A.; GOUDARZI, G.; NEISI, A.; FARSANI, M. H.; VOSOUGHU, M. Preparation, characterization, and application of activated carbon from low cost material for the adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions. **Water Science & Technology**. V. 74, N. 10, p. 2349-2363, 2016.

THIND, P. S.; KUMARI, D.; JOHN, S. TiO₂/H₂O₂ mediated UV photocatalysis of Chlorpyrifos: Optimization of process parameters using response surface methodology. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, p. 3602-3609, 2018.

TIJANI, J. O.; FATOBA, O. O.; BABAJIDE, O. O.; PETRIK, L. F.; Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review. **Environmental chemistry letters**, v. 14, p. 27-49, 2016.

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

URBAS, K.; ALEKSANDRZAK, M.; JEDRZEJCZAK, M.; JEDRZEJCZAK, M.; RAKOCZY, R.; CHEN, X.; MIJOWSKA, E. Chemical and magnetic functionalization of graphene oxide as a route to enhance its biocompatibility. **Nanoscale Research Letters a SpringerOpen Journal**, v.9, p. 1- 12, 2014.

VACCHI, F. I.; VON DER OHE, P. C.; ALBUQUERQUE, A. F.; VENDEMIATTI, J. A. S.; AZEVEDO, C. C. J.; HONÓRIO, J. G.; UMBUZEIRO, G. A. Occurrence and risk assessment of an azo dye–The case of Disperse Red 1. **Chemosphere**, v. 156, p. 95-100, 2016.

VAIKOSEN, E. N.; EBESHI, B. U.; JOFFA, P. P. K. Simple, sensitive and reproducible acetous perchlorate and spectrophotometric determination of atenolol in tablet Dosage Form. **Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, v. 4, n. 10, p. 1933, 2012.

VERMA, Manisha; HARITASH, A. K. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102886, 2019.

VELOUTSOU, S.; BIZANI, E.; FYTIANOS, K.; Photo-Fenton decomposition of β blockers atenolol and metropolol; study and optimization of system parameters and identification of intermediates. **Chemosphere**. V. 107, p. 180-186. 2014.

VETTORELLO G.; BRANDT, V.; DALLAZEN, C.; KUNH, D.; ETGETON, H. P.; SPELLMEYER, J. G.; CARLESSO, W. M.; HOEHNE, L. Micropoluentes em água – o novo desafio emergente. **Caderno Pedagógico**, v. 14, n.1, 2017.

WAMBA, A. G. N.; SYLVERE, K. N.; LIMA, E. C.; KAYEM, J. G.; THUE, P. S.; COSTA, T. M. H.; QUEVEDO, A. B.; BENVENUTTI, E. V.; MACHADO, F. M. Preparation, Characterization of titanate nanosheet-pozzolan nanocomposite and its use as an adsorbent for removal of diclofenac from simulated hospital effluents. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. V. 102, p. 321-329, 2019.

WANG Z, LIU Z, YU F, ZHU J, CHEN Y, TAO T. Siderophore-modified Fenton-like system for the degradation of propranolol in aqueous solutions at near neutral pH values. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p.177-182, 2013.

WILDE, M. L.; SCHNEIDER, M.; KUMMERER, K.; Fenton processes on single and mixture components of phenothiazine pharmaceuticals: Assessment of intermediaries, fate and preliminary ecotoxicity. **Science of The Total Environment**. V. 583, p. 36-52, 2017.

WOLINSKA, A.; KUZNIAR, A.; SZAFRANEK-NAKONIECZNA, A.; JASTRZEBSKA, N.; ROGUSKA, E.; STEPNIEWSKA, Z. Biological activity of autochthonic bacterial Community in oil-contaminated soil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, 2016.

XIE, P.; ZOU, Y.; JIANG, S.; WANG, Z.; WANG, J.; ZHANG, L.; YUE, S.; FENG, X.; Application of vacuum-ultraviolet (VUV) to degrade beta-blocker propranolol in aquatic environment: Efficiency, kinetics, pathways and acute toxicity. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 103, p. 75 – 84, 2019.

XIONG, W.; NI, P.; CHEN, Y.; GAO, Y.; LI, S.; ZHAN, A. Biological consequences of environmental pollution in running water ecosystems: A case study in zooplankton. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 1483 -1490, 2019.

XIONG, R.; LU, Z.; TANG, Q.; HUANG, X.; RUAN, H.; JIANG, W.; CHEN, Y.; LIU, Z.; KANG, J.; LIU, D. UV-LED/chlorine degradation of propranolol in water: Degradation pathway and product toxicity. **Chemosphere**, v. 248, 2020.

XU L.; WANG J. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123-124, p. 117-126, 2012.

YANG, Y.; COA, Y.; JIANG, J.; LU, X.; MA, J.; PANG, S.; LI, J.; LIU, Y.; ZHOU, Y. GUAN, C.; Comparative study on degradation of propranolol and formation of oxidation products by UV/H₂O₂ and UV/ persulfate (PDS). **Water Research**, v. 149, p. 534 – 552, 2019.

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

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*, **Ecotox Environ Safe**, 76, 182-186, 2012.

ZAIDAN, L. E. M. C.; SALES, R. V. L.; SALGADO, J. B. A.; SILVA, A. M. R. B.; NAPOLEÃO, D. C.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; MARQUES, O. M.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. Photodegradation applied to the treatment of phenol and derived substances catalyzed by TiO₂/BiPO₄ and biological toxicity analysis. **Environmental Science Pollution Research**, v. 24, p. 6002-6012, 2017.

ZHANG, J.; TIAN, B.; WANG, L.; XING, M. LEI. Heterogeneous Photo-Fenton Technology. **Photocatalysis**, v.100, p. 241-258, 2018.

ZHU, H. Y.; FU Y. Q.; JIANG, R.; JIANG, J. H.; XIAO, L.; ZENG, G. M.; ZHAO, S. L.; WANG, Y. Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe₃O₄/ activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, v. 173, p. 494 – 502, 2011.

ZHU, Y.; WU, M.; GAO, N.; CHU, W.; LI, K.; CHEN, S.; Degradation of phenacetin by the UV/chlorine advanced oxidation process: Kinetics, pathways and toxicity evaluation. **Chemical Engineering Journal**. v. 335, p. 520-529, 2018.