



Centro de Ciência Exatas, Naturais e Tecnologias  
Programa de Doutorado em Tecnologia Ambiental

MANOEL HENRIQUE CINTRA GABARRA

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CEFTRIAXONA  
EM ÁGUA PELA APLICAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS  
AVANÇADOS PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E FENTON,  
ASSOCIADOS OU NÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

RIBEIRÃO PRETO  
2019

Manoel Henrique Cintra Gabarra

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CEFTRIAXONA  
EM ÁGUA PELA APLICAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS  
AVANÇADOS PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E FENTON,  
ASSOCIADOS OU NÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor pelo programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto. Área de concentração: Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maristela Silva Martinez

Ficha catalográfica preparada pelo Centro de  
Processamento Técnico da Biblioteca Central da UNAERP

- Universidade de Ribeirão Preto -

G112a Gabarra, Manoel Henrique Cintra, 1953-  
Avaliação da degradação do antibiótico ceftriaxona em água  
pela aplicação dos processos oxidativos avançado peróxido de  
Hidrogênio e Fenton, associados ou não à radiação ultravioleta /  
Manoel Henrique Cintra Gabarra. – Ribeirão Preto, 2019.  
128 f.: il. color.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maristela Silva Martinez

Tese (doutorado) - Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP,  
Tecnologia Ambiental. Ribeirão Preto, 2019.

1. Antibiótico. 2. Peróxido de Hidrogênio. 3. Fenton. I. Título.

CDD 628

**MANOEL HENRIQUE CINTRA GABARRA**

**“Avaliação da Degradação do Antibiótico Ceftriaxona em água pela aplicação dos Processos Oxidativos Avançados peróxido de hidrogênio e Fenton, associados ou não à radiação ultravioleta”.**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor pelo programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto.

Orientadora: Profa. Dra. Maristela Silva Martinez.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental

Data de defesa: 06 de dezembro de 2019

Resultado: APROVADO

**BANCA EXAMINADORA**

Profa. Dra. Maristela Silva Martinez  
Presidente/UNAERP

Profa. Dra. Edumar Ramos Cabral  
Coelho  
UFES

Prof. Dr. Carlos Eduardo Formigoni  
UNAERP

Prof. Dr. Roberto Santana da Silva  
FCFRP/USP

Prof. Dr. Luciano Farias de Novaes  
UNAERP

**RIBEIRÃO PRETO  
2019**

*Dedico este trabalho  
a todos que contribuíram  
para materializá-lo.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Profa. Dra Neide Lehfeld, pelo incentivo e estímulo ao envolvimento tardio nesta empreitada;

À Profa. Dra Maristela Silva Martinez pela condução e orientação precisa no desenvolvimento das atividades necessárias à elaboração desta pesquisa;

À Matheus Torelli Martin e Thiphanny Vicente da Silva, pela contribuição inestimável na execução dos trabalhos experimentais, imprescindíveis para a produção dos resultados;

Aos Cursos de Engenharia Química e Biotecnologia pela disponibilização dos laboratórios, equipamentos e materiais necessários à condução das pesquisas experimentais;

Aos professores do Programa de Mestrado e Doutorado em Tecnologia Ambiental, pelo compartilhamento das informações assimiladas nas disciplinas cursadas e visitas técnicas realizadas;

Aos colegas desse Programa, pelas valiosas discussões e troca de informações pertinentes e pelos momentos e apoios compartilhados;

À Universidade de Ribeirão Preto, pelo apoio e sustentação de todo o trabalho desenvolvido.

## RESUMO

O crescente consumo mundial de antibióticos tem sido acompanhado pela crescente resistência de bactérias a antibióticos em geral. Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) não removem com eficiência muitos dos fármacos ali presentes, promovendo transferência de fase desses fármacos – da água para o lodo de ETE. Os antibióticos sintéticos, por serem mais refratários à biodegradação podem produzir efeitos adversos em termos de toxicidade aquática e, particularmente, resistência em bactérias patogênicas. O crescimento da população e o decorrente aumento no uso de antibióticos tendem a agravar essa situação com o correr do tempo. Nesse contexto, o uso do antibiótico ceftriaxona tem aumentado de forma importante nos últimos anos. O uso de Processos Oxidativos Avançados (POA) tem sido considerado uma alternativa de pós-tratamento para remoção dessas substâncias. Neste trabalho, estudou-se a eficácia dos POA Peróxido de Hidrogênio e Fenton, associados ou não à radiação ultravioleta, na mineralização do antibiótico ceftriaxona em laboratório, com matriz de água ultrapura. O antibiótico, em formulação comercial (Rocefin), foi dissolvido em concentração de 30 mg.L<sup>-1</sup> (aproximadamente de 12 mg.L<sup>-1</sup> de COT). A cada ensaio, oito litros dessa solução foram mantidos em recirculação contínua por um período de 120 minutos, em vazão de 30 L.h<sup>-1</sup> no aparato experimental, equipado com reservatório com capacidade de 14 L, bomba peristáltica, fotorreator com lâmpada UV de baixa pressão de 95 W, A radiação UV a 254 nm foi monitorada por radiômetro digital. A dose total UV aplicada foi de 3,58 W.cm<sup>-2</sup>, as relações Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estudadas foram de 1:5 e 1:10 e as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas foram de 0, 10, 50, 70, 100 e 150 mg.L<sup>-1</sup>. Os ensaios com o oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resultaram em taxa de degradação da ceftriaxona de 100%. O COT, entretanto, não teve alteração significativa. A aplicação da radiação UV isolada apresentou degradação da ordem de 64% do antibiótico, com remoção de 15,5% do COT inicial. O POA Fenton alcançou taxa de remoção de 100%, com mineralização de 43,6% e residual de peróxido de hidrogênio de 53,7%. Os ensaios com POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e Fenton/UV alcançaram remoção total da ceftriaxona, com as maiores taxas de mineralização, da ordem de 66,6% e 67,6% de redução do COT, respectivamente, com as taxas mais baixas de residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, da ordem de 13,9% e 3,2% respectivamente. Estudos em escala piloto, incluindo estudos econômicos mais aprofundados e a identificação dos subprodutos da reação, são necessários para a escolha do POA mais eficiente para a mineralização desse antibiótico em escala de produção.

## PALAVRAS CHAVE

Tecnologia Ambiental, Efluentes, POA, Processos Oxidativos Avançados, Fármacos, Ceftriaxona, Resistência Microbiana.

## ABSTRACT

The growing worldwide consumption of antibiotics has been accompanied by the growing resistance of bacteria to antibiotics. Sewage Treatment Plant (STP) do not effectively remove many of the drugs present there, promoting only phase transfer of these drugs - from water to the STP sludge. Synthetic antibiotics, as they are more refractory to biodegradation, can produce adverse effects in terms of aquatic toxicity and particularly resistance to pathogenic bacteria. Population growth and the resulting increase in antibiotic use tend to aggravate this situation over time. In this context, the use of ceftriaxone antibiotic has increased significantly in recent years. The use of Advanced Oxidative Processes (POA) has been considered an post-treatment alternative for removal of these substances. In this work, we studied the efficacy of the Hydrogen Peroxide and Fenton POA, associated or not with ultraviolet radiation, in the mineralization of ceftriaxone antibiotic in laboratory, with ultra-pure water matrix. The antibiotic in commercial formulation (Rocefin) was dissolved in a concentration of 30 mg.L<sup>-1</sup> (approximately 12 mg.L<sup>-1</sup> of TOC). Eight liters of this solution were maintained in continuous recirculation for 120 minutes at 30 Lh<sup>-1</sup> flow in the experimental apparatus equipped with a 14 L capacity reservoir, peristaltic pump, low pressure UV lamp photoreactor 95 W, UV radiation at 254 nm was monitored by digital radiometer. The total UV dose applied was 3.58 W.cm<sup>-2</sup>, the Fe<sup>2+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ratios studied were 1:5 and 1:10 and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations used were 0, 10, 50, 70, 100 and 150. mg.L<sup>-1</sup>. Tests with the oxidant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resulted in a ceftriaxone degradation rate of 100%. The TOC, however, had no significant change. The application of isolated UV radiation presented degradation of the order of 64% of the antibiotic, with removal of 15.5% of the initial TOC. The Fenton POA achieved 100% removal rate with 43.6% mineralization and 53.7% hydrogen peroxide residual. Testing with POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV and Fenton/UV achieved total ceftriaxone removal, with the highest mineralization rates of 66.6% and 67.6% reduction in TOC, respectively, with the lowest residual rates. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in the order of 13.9% and 3.2% respectively. Pilot scale studies, including further economic studies and the identification of reaction byproducts, are required to choose the most efficient POA for mineralization of this antibiotic at production scale.

## KEYWORDS

Environmental Technology, Effluents, POA, Advanced Oxidative Processes, Drugs, Ceftriaxone, Microbial Resistance.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Origem e rotas dos microcontaminantes ao meio ambiente. ....	25
Figura 2 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados. ....	36
Figura 3 – Princípio dos Processos de Oxidação Avançados (POA). ....	39
Figura 4 – Configuração de um sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV. ....	45
Figura 5 – Concentração inicial de 41 fármacos detectados em efluente de uma ETE municipal no Japão. ....	55
Figura 6 – Aparato Experimental composto por reator circular, bomba peristáltica, fotorreator com lâmpada UV de baixa pressão e radiômetro. ....	71
Figura 7 – Representação esquemática dos ensaios – adição de ceftriaxona, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , FeSO <sub>4</sub> , recirculação da solução, medição da dose UV e coleta de amostras. ....	72
Figura 8 – Curva padrão para quantificação do antibiótico ceftriaxona. ....	76
Figura 9 – Perfil de Absortividade da molécula de ceftriaxona em concentrações de 30, 15 e 1 mg.L <sup>-1</sup> . ....	78
Figura 10 – Curva de calibração para análise espectrofotométrica de peróxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). ....	78
Figura 11 – Espectro de varredura UV para ensaio com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em concentração de 150 mg.L <sup>-1</sup> . ....	79
Figura 12 – Concentração do Carbono Orgânico Total (COT) no ensaio com aplicação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em concentração de 100 mg.L <sup>-1</sup> . ....	80
Figura 13 – Espectro de varredura UV-Visível para ensaio com aplicação de radiação ultravioleta. ....	81
Figura 14 – Concentração do Carbono Orgânico Total (COT) no ensaio com aplicação de UV na solução aquosa 30 mg.L <sup>-1</sup> de ceftriaxona. ....	82
Figura 15 – Concentração do Carbono Orgânico Total (COT) no decorrer do ensaio com o POA Fenton em cada concentração do oxidante. ....	83
Figura 16 – Variação do pH no decorrer dos ensaios Fenton nas quatro concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e relações Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1:5 e 1:10 ....	84
Figura 17 – Concentração residual de peróxido de hidrogênio em função do tempo nos ensaios de oxidação Fenton nas diversas concentrações de oxidante. ....	85

Figura 18 – Concentração de Carbono Orgânico Total em função do tempo nos ensaios de oxidação H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV em cinco concentrações de oxidante. ....	86
Figura 19 – Concentração do COT na solução Pré e Pós tratamento com o POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV em cada concentração do oxidante e respectivos percentuais de remoção.....	87
Figura 20 – Concentração residual de peróxido de hidrogênio em função do tempo nos ensaios de oxidação H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV nas cinco concentrações do oxidante. ....	88
Figura 21 - Determinação da constante K da cinética da reação para redução do COT pelo POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV considerando pseudo primeira ordem.....	90
Figura 22 – Determinação da constante K da cinética da reação para redução do COT pelo POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV considerando segunda ordem. ....	91
Figura 23 – Espectro de varredura UV para ensaio com concentração de 150 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O no POA Fenton / UV.....	92
Figura 24 – Concentração do Carbono Orgânico Total (COT) no decorrer do ensaio com o POA Fenton/UV em cada concentração do oxidante.....	93
Figura 25 – Concentração do COT na solução Pré e Pós tratamento com o POA Fenton/UV em cada concentração do oxidante e respectivos percentuais de remoção.....	94
Figura 26 – Concentração residual de peróxido de hidrogênio em função do tempo nos ensaios de oxidação Fenton/UV nas cinco concentrações do oxidante ....	95
Figura 27 - Determinação da constante K da cinética da reação para redução do COT pelo POA Fenton/UV considerando primeira ordem. ....	96
Figura 28 - Determinação da constante K da cinética da reação para redução do COT pelo POA Fenton/UV considerando segunda ordem. ....	97
Figura 29 – Concentração do Carbono Orgânico Total (COT) no decorrer do tempo nas condições ótimas dos ensaios UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fenton, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV e Fenton/UV. ....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de Redução relativo entre oxidantes comuns.....	40
Tabela 2 – Constante de razão de reação K do radical hidroxila para alguns compostos. ....	40
Tabela 3 – Faixas de radiação ultravioleta.....	42
Tabela 4 – Exemplos de degradação e mineralização, pelo processo Fenton/UV, do antibiótico amoxicilina dissolvido em diferentes matrizes.....	65
Tabela 5 – Exemplos de taxa de remoção de alguns fármacos por tratamento convencional com Lodo Ativado.....	66
Tabela 6 – Estatística da Regressão da curva padrão de quantificação da ceftriaxona.....	77
Tabela 7 – Resultados da Análise de Variância.....	77
Tabela 8 – Taxa de mineralização da ceftriaxona no POA Fenton em cada concentração do oxidante.....	83
Tabela 9 – Concentração inicial, final, redução e percentual de redução do peróxido de hidrogênio no POA Fenton em cada concentração do oxidante.....	85
Tabela 10 – Taxa de mineralização da ceftriaxona no POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV em cada concentração do oxidante.....	87
Tabela 11 – Concentração inicial, final, redução e percentual de redução do peróxido de hidrogênio no POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV em cada concentração do oxidante.....	89
Tabela 12 – Constante K e coeficiente de determinação R <sup>2</sup> da reação de redução do COT pelo POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV considerando pseudo primeira ordem.....	90
Tabela 13 – Constante K e coeficiente de determinação R <sup>2</sup> da reação de redução do COT pelo POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV considerando cinética de segunda ordem. ....	91
Tabela 14 – Taxa de mineralização da ceftriaxona no POA Fenton/UV em cada concentração do oxidante.....	93
Tabela 15 – Concentração inicial, final, redução e percentual de redução do peróxido de hidrogênio no POA Fenton/UV em cada concentração do oxidante...	95
Tabela 16 – Constante K e coeficiente de determinação R <sup>2</sup> da reação de redução do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual pelo POA Fenton/UV considerando segunda ordem. ....	97
Tabela 17 – Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , dose UV, proporção Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , percentual de degradação da ceftriaxona, de redução do COT e de residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	

dos resultados mais eficientes nos ensaios H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV, Fenton, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV e Fenton/UV .....	98
Tabela 18 – Resultados do ensaio H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em concentração de 150 mg.L <sup>-1</sup> .....	121
Tabela 19 – Resultados do ensaio ultravioleta.....	122
Tabela 20 – Resultados do POA Fenton com concentração de 70 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	123
Tabela 21 – Resultados do POA Fenton com concentração de 100 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	123
Tabela 22 – Resultados do POA Fenton com concentração de 150 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	124
Tabela 23 – Resultados do POA Fenton com concentração de 150 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e relação 1:10 de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	124
Tabela 24 – Resultados do POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV com concentração de 10 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	125
Tabela 25 – Resultados do POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV com concentração de 50 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	125
Tabela 26 – Resultados do POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV com concentração de 70 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	126
Tabela 27 – Resultados do POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV com concentração de 100 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	126
Tabela 28 – Resultados do POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV com concentração de 150 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	127
Tabela 29 – Resultados do POA Fenton/UV com concentração de 50 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	128
Tabela 30 – Resultados do POA Fenton com concentração de 70 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	128
Tabela 31 – Resultados do POA Fenton/UV com concentração de 100 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	129
Tabela 32 – Resultados do POA Fenton/UV com concentração de 150 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	129

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Tipos de Contaminantes Emergentes encontrados no meio ambiente. .22	
Quadro 2 – Principais mecanismos para a remoção de produtos orgânicos durante o tratamento de efluentes por diferentes POA.....41	
Quadro 3 – POA comuns e respectivas espécies reativas produzidas em cada espécie. ....41	
Quadro 4 – Algumas vantagens e desafios de diferentes tecnologias na remoção de Contaminantes Emergentes (CE).....67	
Quadro 5 – Matriz de ensaios do POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV.....74	
Quadro 6 – Matriz de ensaios do Fenton. ....75	
Quadro 7 – Matriz de Ensaios do Fenton/UV.....75	

## LISTA DE SÍMBOLOS

•OH	Radical Hidroxila
ABNT	Associação Brasileiras de Normas Técnicas
AMR	Antimicrobial Resistance
ARG	Antimicrobial Resistance Gene
CE	Contaminantes Ambientais Emergentes
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CNRH	Conselho nacional de Recursos Hídricos
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
HPLC	High performance liquid chromatography
LD	Limite de Detecção
LP-UV	Lâmpada Ultravioleta de Baixa Pressão
LQ	Limite de Quantificação
MP-UV	Lâmpada Ultravioleta de Média Pressão
MTBE	Éter metil terciário butílico
pH	Potencial Hidrogenionico
POA	Processo Oxidativo Avançado
P-UV	Lâmpada Ultravioleta de Xenônio Pulsada
R <sup>2</sup>	Coeficiente de Determinação
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
SNIS	Sistema de Informações sobre Saneamento
STD	Sólidos Dissolvidos Totais
UV	Ultravioleta
UVT	Transmitância Ultravioleta
WHO	World Health Organization

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	20
2.1	OBJETIVO GERAL .....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	21
3.1	MICROCONTAMINANTES EM EFLUENTES DOMÉSTICOS E SUA REMOÇÃO POR PROCESSOS CONVENCIONAIS .....	21
3.1.1	Origens e Rotas de Microcontaminantes ao Meio Ambiente .....	24
3.2	ANTIBIÓTICOS NO MEIO AMBIENTE .....	27
3.2.1	Importância do Estudo de Remoção de Antibióticos dos Efluentes de ETES .....	30
3.2.2	Histórico dos Antibióticos e o Desenvolvimento de Resistência aos Mesmos .....	30
3.2.3	O Uso Recomendado e o Uso Indiscriminado de Antibióticos como Fator Crescente de Contaminação do Meio Ambiente .....	32
3.2.4	Desenvolvimento da Resistência aos Antibióticos e sua Mitigação .....	33
3.3	O ANTIBIÓTICO CEFTRIAXONA E SUA IMPORTÂNCIA NO CENÁRIO ATUAL .....	34
3.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO .....	35
3.4.1	Principais Processos de Mineralização pelo Radical Hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) .....	38
3.4.2	Processos Oxidativos Avançados Utilizando a Radiação Ultravioleta (UV) .....	42
3.4.3	Processos Oxidativos Avançados Utilizando $\text{H}_2\text{O}_2$ e UV .....	43
3.4.4	Processos Oxidativos Avançados Utilizando Fenton .....	46
3.4.5	Processos Oxidativos Avançados Utilizando Fenton/UV .....	47
3.5	MICROCONTAMINANTES AMBIENTAIS EMERGENTES – CONCEITUAÇÃO, REMOÇÃO POR PROCESSOS CONVENCIONAIS E MINERALIZAÇÃO ATRAVÉS DE POA .....	49
3.5.1	A Escolha do Método para Tratamento do Efluente .....	51
3.5.2	Utilização da Radiação UV e dos POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , Fenton, Fenton/UV e Sono- Foto-Fenton para a Remoção de Fármacos .....	52

3.5.3	Uso de POA para a Mineralização de Antibióticos e Resíduos de sua Produção .....	58
3.6	O USO DE POA NA REMOÇÃO DE MICROCONTAMINANTES AMBIENTAIS .....	68
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>70</b>
4.1	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CEFTRIAXONA.....	70
4.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	70
4.2.1	Procedimento Geral dos Ensaios.....	70
4.2.2	POA Peróxido de Hidrogênio Associado à Radiação UV (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV).....	73
4.2.3	POA Fenton .....	74
4.2.4	POA Fenton/UV.....	75
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>76</b>
5.1	CURVAS ANALÍTICAS .....	76
5.1.1	Curva de Calibração para Análise da Ceftriaxona .....	76
5.1.2	Espectro de Varredura Ultravioleta da Ceftriaxona.....	77
5.1.3	Curva de Calibração para Análise de Peróxido de Hidrogênio.....	78
5.2.	Dose UV Aplicada.....	79
5.3	ENSAIO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	79
5.3.1	Espectro de Varredura Ultravioleta.....	79
5.3.2	Redução do Carbono Orgânico Total.....	80
5.4	ENSAIO UV.....	81
5.4.1	Espectro de Varredura Ultravioleta.....	81
5.4.2	Redução do Carbono Orgânico Total.....	82
5.5	POA FENTON .....	82
5.5.1	Redução do Carbono Orgânico Total.....	82
5.5.2	Redução da Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	84
5.6	POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	86
5.6.1	Redução do Carbono Orgânico Total.....	86
5.6.2	Redução da Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	88
5.6.3	Cinética da Reação .....	89
5.7	POA FENTON/UV.....	92
5.7.1	Espectro de Varredura Ultravioleta.....	92



5.7.2	Redução do Carbono Orgânico Total.....	92
5.7.3	Redução da Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	94
5.7.4	Cinética da Reação .....	96
5.8	CONSIDERAÇÕES SOBRE A DEGRADAÇÃO DA CEFTRIAXONA.....	98
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>101</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>103</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>104</b>
	APÊNDICE 1 – Tabelas de resultados do ensaio H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	121
	APÊNDICE 2 – Tabelas de resultados do ensaio ultravioleta (UV) .....	122
	APÊNDICE 3 – Tabelas de resultados do POA Fenton.....	123
	APÊNDICE 4 – Tabelas de resultados do POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	125
	APÊNDICE 5 – Tabelas de resultados do POA Fenton/UV .....	128

## 1 INTRODUÇÃO

A descoberta da penicilina por Alexander Fleming em 1928, produzida como fármaco para usos militares desde 1940 e disponível à população civil a partir de 1944, tornou possível o combate às infecções bacterianas, salvando milhões de vidas desde então. Progressivamente, foram desenvolvidas novas classes de antibióticos para combater tipos específicos de bactérias, local e gravidade da infecção. Hoje, estão entre os fármacos mais vendidos no planeta. O Brasil é, atualmente, o 4º mercado consumidor mundial de medicamentos, superado apenas pelos Estados Unidos, China e Japão. Nesse contexto, os antibióticos são responsáveis por 40% do total de vendas no país (NOVARETTI et al., 2014).

Junto à crescente ampliação da variedade de antibióticos disponíveis no mercado, associado à sua utilização também crescente, a resistência de bactérias à ação dos antibióticos vem se tornando uma questão de relevância mundial. A resistência aos antibióticos existentes exige novos antibióticos mais potentes, criando um círculo vicioso. No Brasil, mesmo com a restrição estabelecida pela resolução RDC nº 44 de 2010 (venda de medicamentos à base de antimicrobianos somente mediante receita de controle especial), o consumo de antibióticos cresceu 4,8% em 2011. O crescente emprego de antibióticos na criação de animais destinados ao consumo humano também contribui para o agravamento dessa situação, trazendo preocupações quanto à continuidade da eficácia de fármacos antimicrobianos nas próximas décadas (ASCOFERJ, 2011).

A maioria desses fármacos não é inteiramente metabolizada, sendo parcialmente excretados *in natura* nas fezes e urina em sua forma não metabolizada ou por meio de seus metabólitos ativos. Estima-se que entre 30 a 90% das doses de antibióticos administradas a humanos e animais sejam excretadas na urina como substância farmacologicamente ativa (HALLING-SORENSEN et al., 1998). Os esgotos domésticos, mesmo quando coletados em rede, são muitas vezes despejados diretamente em cursos d'água ou passam por tratamentos convencionais de efluentes que, por sua vez, não removem com eficácia esse tipo de substância. Também na agropecuária, os antibióticos provenientes dos dejetos dos animais são lançados na natureza e parte deles pode ser carregada aos cursos d'água ou infiltrada no solo, eventualmente incorporando-se a este ou alcançando as águas subterrâneas. Dessa forma, o destino final dos fármacos em geral, e antibióticos não metabolizados em

particular, são os cursos d'água superficiais ou o lençol freático, que também, em muitos casos, alcança os cursos superficiais, acarretando efeitos nos organismos ali presentes e nos seres humanos (BILA & DEZOTTI, 2003).

Segundo o Ministério das Cidades, através do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), em 2016 em torno de 48,1% da população brasileira não dispunha coleta de esgotos e cerca de 83,5% dos domicílios recebiam água tratada pelos processos convencionais (SNIS, 2018). Mas o tratamento de água convencional (coagulação, sedimentação e filtração) remove apenas 10 a 12% dos ingredientes ativos. Mesmo os compostos removidos da água permanecem incorporados ao lodo da Estação de Tratamento de Água (ETA) que, se utilizados como fertilizante, voltam à cadeia alimentar, seja diretamente dos seres humanos, seja dos animais que são consumidos pelos seres humanos. Vale ressaltar que antibióticos e também bactérias resistentes a antibióticos já foram encontradas em água potável oriunda de Estações de Tratamento de Água, embora em concentrações consideradas baixas, da ordem de nanogramas por litro (FERRO et al., 2016).

Um levantamento em 76 países observou um aumento de 65% no consumo de antibióticos no período do ano 2000 a 2015, com um ritmo mais acelerado nos países de baixa e média renda, ultrapassando, em alguns casos, os níveis típicos observados em países de renda mais alta (KLEINA et al., 2018). Nesse contexto, a Organização Mundial da Saúde apontou a ceftriaxona como o antibiótico mais utilizado, por via parenteral no período de 2016 a 2018, em hospitais em geral, em todas as regiões do planeta. Em muitos países é também utilizada em ambientes externos a hospitais, com venda sem prescrição médica, tornando o risco de aumento de resistência a infecções ainda maior (WHO-CCDSM, 2018). No Brasil, em 2015, o Ministério da Saúde recomendou o emprego da ceftriaxona para tratamento de infecções gonocócicas e por clamídia, abrangendo também o tratamento da oftalmia neonatal, uretrite cancroide, doença inflamatória pélvica, sífilis e neurosífilis. É considerado atualmente um antibiótico de amplo uso nessas patologias (BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2015).

Uma alternativa importante para remoção de diversas substâncias, presentes tanto nos efluentes de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) quanto na água tratada em ETAs convencionais, tem sido os Processos Oxidativos Avançados - POA. Embora ainda caros e relativamente complexos, têm sido utilizados com sucesso na remoção desses produtos (BIN & SOBERA-MADEJ, 2012). Particularmente a

utilização do processo Fenton, associado à radiação ultravioleta, tem alcançado até 100% de mineralização de diversas substâncias que não são removidas pelos processos convencionais (RODRIGUEZ, 2002). Embora, presentemente, os fármacos sejam encontrados em quantidades reduzidas nos mananciais de abastecimento (da ordem de nanogramas por litro), com o crescimento da população e o provável aumento no consumo de fármacos em geral e de antibióticos em particular, essa concentração tende a aumentar com o curso dos anos.

Este trabalho propõe-se a avaliar, enquanto estudo preliminar básico de laboratório, a eficácia dos POA Peróxido de Hidrogênio e Fenton, associados ou não à radiação ultravioleta, na remoção de um antibiótico de última geração, dissolvido em água ultrapura, com consumo crescente e expressivo nos últimos anos – a ceftriaxona. Os parâmetros a serem avaliados serão, quando aplicável, a concentração do oxidante, o consumo, a concentração residual e respectiva taxa desse oxidante após 120 minutos de reação e a cinética da reação, identificando as condições que promovem remoção e mineralização máximas do antibiótico em estudo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficácia da radiação ultravioleta (UV), do POA Peróxido de Hidrogênio e do POA Fenton, em diferentes concentrações, associados ou não à radiação UV, na degradação/mineralização do antibiótico ceftriaxona em condições de laboratório, dissolvido em água ultrapura.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1 Avaliar o efeito da concentração do oxidante Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ) na remoção e mineralização do antibiótico estudado.

2.2.2 Avaliar o efeito da radiação UV na remoção e mineralização do antibiótico estudado.

2.2.3 Avaliar a influência da concentração do oxidante  $H_2O_2$  no POA FENTON na remoção e mineralização do antibiótico estudado.

2.2.4 Avaliar a influência da radiação UV no POA FENTON/UV na remoção e mineralização do antibiótico estudado.

2.2.5 Avaliar a cinética das reações  $H_2O_2/UV$  e FENTON/UV na remoção e mineralização do antibiótico estudado.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 MICROCONTAMINANTES EM EFLUENTES DOMÉSTICOS E SUA REMOÇÃO POR PROCESSOS CONVENCIONAIS

Os esgotos domésticos podem ser categorizados segundo propriedades como sólidos dissolvidos totais (SDT), turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido, dureza, pH e cor. A presença de compostos orgânicos no efluente bruto despejado em cursos d'água ou lagoas tem como consequência a redução do oxigênio dissolvido nesse meio, causando danos à vida aquática ali presente. Os diversos tipos de tratamento convencional de esgotos visam principalmente à redução de sólidos, matéria orgânica e eventualmente nutrientes específicos presentes no efluente, buscando atingir as concentrações mínimas consideradas adequadas para lançamento desse efluente tratado no ambiente, sem causar prejuízos significativos a esse meio. Esses tratamentos, contudo, têm se mostrado ineficazes para a completa remoção dos poluentes, particularmente de alguns compostos orgânicos e dos chamados micropoluentes, ou microcontaminantes, entre eles os produtos da indústria farmacêutica em geral, denominados fármacos (KRISHNAN et al., 2016).

A presença de micropoluentes nos ambientes aquáticos é uma questão global, sendo estudada desde a década de 1970 (HIGNITE e AZARNOFF, 1977). Em 2012, mais de 143.000 desses compostos potencialmente poluentes eram comercializados no mercado europeu. A maioria deles tem seu destino final nos ambientes aquáticos por não serem eficientemente removidos do efluente pelos tratamentos de esgotos convencionais. Podem, então, persistir nesses ambientes ou formar novas espécies químicas por reação com outras substâncias ali presentes (DAS et al., 2017; HEBERER, 2002). Em seis países do Mediterrâneo (Portugal, Espanha, Itália, Grécia, Malta e Israel, foram identificados, em águas superficiais e especialmente em efluentes de esgotos tratados, cerca de 168 micropoluentes, sendo 85 orgânicos, 52 da indústria farmacêutica, 24 da indústria química, 5 aditivos de alimentos e 3 pesticidas (MARSOL FINAL REPORT, 2016). Embora, em geral, presentemente ainda detectados em concentrações relativamente baixas (partes por bilhão), podem tornar-se bioativos e biocumulativos. Sua presença é associada a diversos efeitos nocivos

em organismos vivos, como estrogenicidade, mutagenicidade e genotoxicidade (HOLLENDER et al., 2009)

Essas substâncias podem ter origem em produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, agentes industriais como pesticidas, herbicidas e aditivos alimentares entre outros. Aproximadamente 70% delas são provenientes de produtos de uso doméstico, 20% vem da produção de animais para fins de consumo humano, 5% são oriundos de hospitais e os 5% restantes vêm de outras fontes, ressaltando-se que essa distribuição é dependente de variações sazonais e geográficas (DAS et al., 2017). O Quadro 1 ilustra os principais tipos de Contaminantes Emergentes (CE) encontrados na Europa, em águas superficiais ou subterrâneas (KLAMERTH, 2011).

Quadro 1 – Tipos de Contaminantes Emergentes encontrados no meio ambiente.

<b>Tipos</b>	<b>Exemplo</b>
Fármacos: Antibióticos humanos e veterinários Analgésicos e anti-inflamatórios Drogas psiquiátricas Anticonvulsivos Reguladores lipídicos Betabloqueadores Agentes de contraste de Raios-X Hormônios e anticoncepcionais	Trimetoprim, sulfametoxazol Codeína, ibuprofen, diclofenaco, Diazepan Carmazepina Benzafibrato, ácido clofibrico Metoprolol, propranolol, timolol Iodopromida, iopamidol, diatrizoato Estradiol, estrona, estriol,
Produtos de cuidados pessoais	Parabenos, bisfenol A
Fragrâncias sintéticas	Almiscoar xileno, galaxolide, tonalide
Protetores solares	Benzofenona, metilbenzilideno
Repelente de insetos	N,N-dietiltoluamida
Retardante de chamas	Éter difenílico, polibrominado
Aditivos industriais	Sulfonatos aromáticos, bisfenóis
Aditivos de gasolina	Dialquil éter, éter metil-terc-butílico
Produtos para desinfecção	Bromoácidos, bromoacetonitrilas
Pesticidas	Carbaryl, tieltrim, lindano, atrazina

Fonte: Adaptado de Klamerth, 2011.

No Brasil, Souza (2017), entre abril e setembro de 2017, coletou e analisou amostras de água das represas de Guarapiranga e Billings, dos rios Taiçupeba, Sorocaba, Baixo Cotia, Grande e Paraíba, todos no estado de São Paulo. Detectou em todos esses ambientes a presença de cafeína ( $6,6 \text{ ng.L}^{-1}$  a  $16,47 \text{ ug.L}^{-1}$ ). No rio Cotia, detectou também fluoxetina ( $3,5 \text{ ng.L}^{-1}$ ) e bezafibrato ( $322 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Relata também a detecção de hormônios, plastificantes, antibióticos, desreguladores endócrinos, triclosan, diazepam, paracetamol, ibuprofeno, atenolol, entre outros, em diversos rios e reservatórios do estado.

As Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) convencionais são projetadas para remoção de sólidos suspensos, produtos orgânicos dissolvidos e nutrientes do efluente. No Brasil, são empregados principalmente processos convencionais de tratamento aeróbios, anaeróbios e híbridos, classificados em nível de tratamento primário, secundário, terciário e eventualmente outros (CORNELLI et al., 2014). Em virtude de suas propriedades físico-químicas, a remoção, por esses processos, de microcontaminantes como os ácidos farmacêuticos, que apresentam carga negativa e pH neutro, é negligível, enquanto a remoção de fármacos em geral, e de antibióticos em particular, tem grande amplitude de variação, dependendo do processo utilizado (DAS et al., 2017). Alguns estudos mostram que tratamentos secundários e terciários utilizando carvão ativado apresentaram eficiência da ordem de 70% na remoção de micropoluentes em geral, enquanto fármacos como ketoprofen, paracetamol, ibuprofen, oxofloxacina, ciprofloxacina entre outros, tiveram taxa de remoção acima de 80%. Outros fármacos como diuron, terbutry e mecoprop apresentaram taxa de remoção entre 60 e 95% e agentes de contraste para raios-X tiveram remoção de 50 a 70%. Contudo, esses processos promovem essencialmente uma transferência de fase do microcontaminante presente no efluente para o carvão ativado, que deve então ser disposto adequadamente para não causar prejuízos ao meio ambiente (MAILLER et al., 2015).

Diversas tecnologias podem ser utilizadas para remoção de matéria orgânica, micro-organismos e fármacos dos esgotos domésticos: lodo ativado, *wetlands* construídos, ozonização, cloração, desinfecção com radiação ultravioleta, tratamentos com fungos e algas, além de outros como biofiltros, reatores GSBR (Granular Sequencing Batch Reactor), nanopartículas de prata e sistemas bioelétricos. Embora esses tratamentos possam reduzir consideravelmente a quantidade de bactérias e fármacos ali presentes, a eficiência de remoção raramente alcança 100%. Também a



neutralização do patógeno não elimina a ameaça de genes de resistência, que podem ser transferidos a outras bactérias antes da morte do hospedeiro primário (FERRO et al., 2016). Muitos estudos mostram que o tratamento convencional por lodo ativado não altera de maneira significativa a abundância de genes resistentes a antibióticos (ARGs) após o tratamento (RAFRAT et al., 2016). Já a remoção dos antibióticos por lodo ativado pode alcançar taxa de 80% no caso de fluoroquinolonas ou tetraciclina, embora a remoção de antibióticos macrolídeos seja menos eficiente e não ocorra a inativação do antibiótico, mas apenas uma transferência de fase (GULKOWSKA et al., 2008). Em relação à presença de antibióticos betalactâmicos ou trimethoprim em água para consumo humano proveniente de ETAs convencionais, a adição de cloro auxilia a degradação desses fármacos, mas pode propiciar a geração de subprodutos tóxicos (DODD & HUANG, 2007).

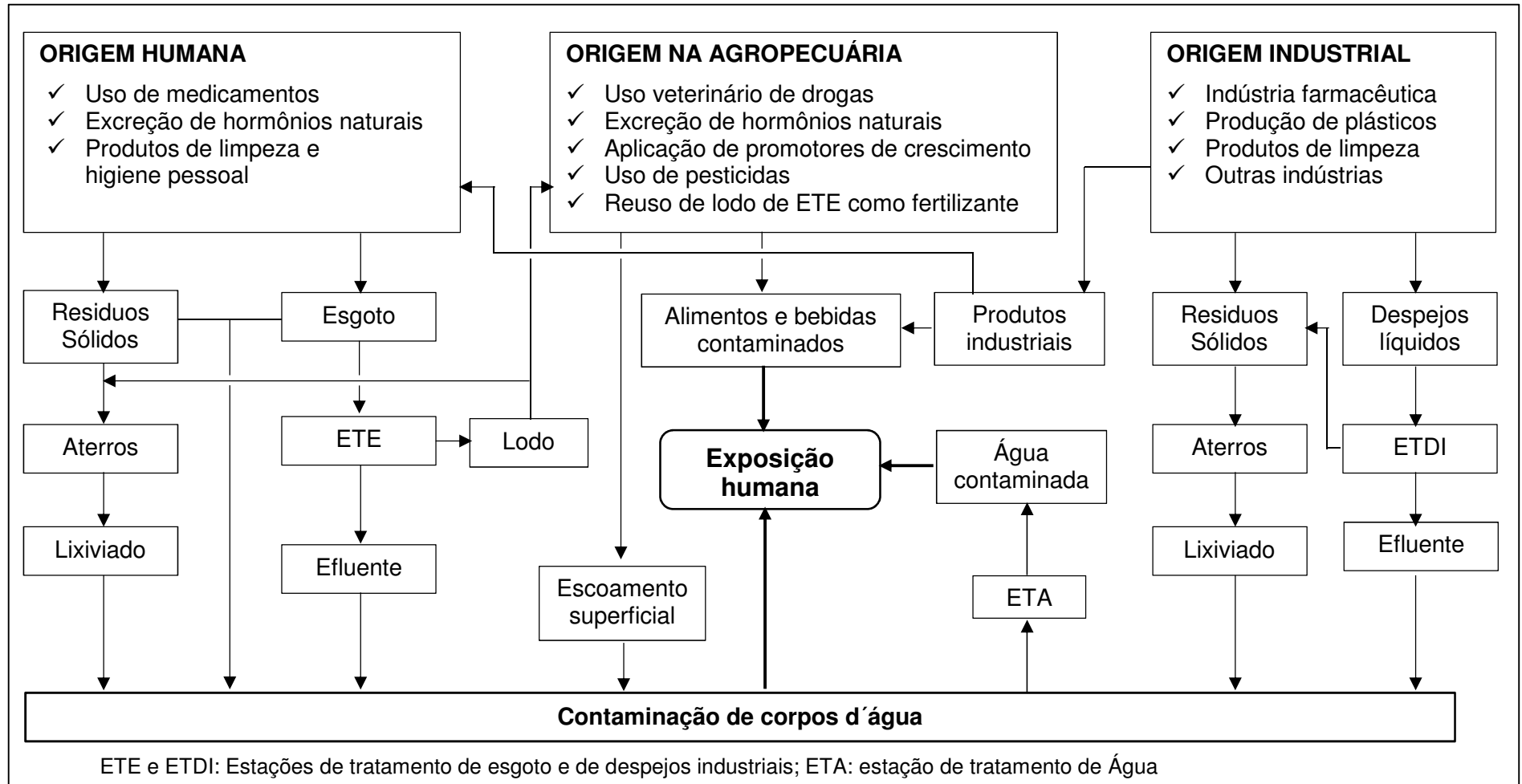
Processos de filtração por membranas como osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração, podem ser utilizados como tratamento terciário para remoção de microcontaminantes em nível molecular. A taxa de remoção tem também ampla gama de variação, dependendo das condições do processo. Por exemplo, macrolídeos como trimethoprim e erytromicina têm taxa de remoção de 45% a 94% (DE MUNARI et al., 2013) e a remoção do pesticida endosulfan varia de 84 a 96%. Contudo, uma desvantagem significativa desses processos é o elevado consumo de energia elétrica, e conseqüentemente o custo, além daqueles associados aos materiais e recursos humanos, entre outros, envolvidos (SAHAR et al., 2011).

### 3.1.1 Origens e Rotas de Microcontaminantes ao Meio Ambiente

Os fármacos alcançam o meio ambiente em geral, e os cursos d'água em particular, por rotas diversas (Figura 1).

Mesmo em níveis reduzidos, a presença associada de diferentes fármacos em ambientes aquáticos pode acarretar danos em micro-organismos existentes nesses ambientes. Estudos de laboratório sugerem que a mistura de fármacos como carbamazepina, ciprofloxacina, furosemida, ibuprofen, ofloxacina, ranitidina, sulfamethoxazole, entre outros, em concentrações da ordem de  $\text{ng.L}^{-1}$ , pode inibir a proliferação de células, afetando a fisiologia e morfologia de organismos vivos, resultando em danos à vida aquática em geral (POMATI et al., 2006).

Figura 1 – Origem e rotas dos microcontaminantes ao meio ambiente.



Fonte: Adaptado de AQUINO et al., 2013.

As Estações de Tratamento de Esgotos domésticos convencionais, por intermédio de seus efluentes tratados e também pelos resíduos desse tratamento, são importantes vias de contaminação ambiental por não reduzir de forma eficaz a alta concentração de bactérias e também de fármacos, incluindo os antibióticos, oriundos do consumo urbano desses. O lodo produzido pelas ETEs contém alta concentração tanto de micro-organismos quanto de fármacos não totalmente mineralizados no processo de tratamento, o que exige disposição adequada desse resíduo, contribuindo para o aumento do custo do tratamento (FERRO et al., 2016).

Entre os fármacos, os antibióticos têm recebido atenção especial pois, além de serem bioacumuláveis, induzem resistência microbiana em geral, contribuindo para o desenvolvimento das chamadas superbactérias. A resistência a antibióticos tem sido pesquisada em diferentes matrizes. No meio ambiente, uma das rotas importantes é o reuso de efluentes tratados na agricultura, por exemplo, em irrigação de culturas, e também de lodo de ETEs, utilizados como fertilizantes (WASEEM et al., 2017).

É importante ressaltar que a legislação brasileira que rege dispositivos sobre o descarte de efluentes em corpos d'água e disposição no solo, estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) e reguladas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), não estabelece limites seguros para os CE, incluindo nessa classe os antibióticos. Nesse sentido, estão sendo desenvolvidos esforços para revisão das normas ambientais brasileiras com objetivo de sua atualização, considerando descobertas recentes da pesquisa na área (GAMA, 2012).

A presença de antibióticos e de bactérias resistentes a antibióticos, mesmo em quantidades reduzidas, tanto no efluente tratado utilizado como fonte de irrigação de culturas e também no lodo resultante aplicado como fertilizante, quanto em corpos d'água contaminados utilizados para irrigação ou dessedentação de animais, pode ser considerada uma fonte primária da disseminação de bactérias resistentes em outras matrizes ambientais (WASEEM et al., 2017). Estudos demonstram que o solo irrigado com efluentes tratados apresenta um espectro mais amplo de bactérias resistentes quando comparados a solos irrigados com água natural (MALIK & ALEEM, 2008). Outros estudos mostram que plantas irrigadas com água de reuso podem incorporar pequenas frações de antibióticos presentes nessa água, incorporando-se à cadeia alimentar (JONES-LEPP et al., 2010). Alguns antibióticos presentes no efluente tratado utilizado como água de irrigação, podem acumular-se no solo e

persistir por meses após a irrigação e serem incorporados às culturas ali desenvolvidas. Todos esses resultados indicam que a resistência de patógenos humanos a antibióticos pode ser introduzida na cadeia alimentar, tendo impactos na saúde humana, o que pode implicar uma menor aceitação de práticas de reuso de efluentes tratados na irrigação de plantações (KEEN et al., 2013)

### 3.2 ANTIBIÓTICOS NO MEIO AMBIENTE

Medicamentos antimicrobianos são produtos naturais ou sintéticos empregados para tratamento de infecções diversas, como as causadas por bactérias (antibióticos), vírus (antivirais), fungos (antifúngicos) e parasitas (incluindo antimaláricos). O crescente uso de antibióticos, tanto no tratamento de infecções, quanto na produção de alimentos para consumo humano, tem resultado em uma crescente resistência dos micro-organismos a esses agentes antimicrobianos. Cenários projetando a resistência de seis patógenos para o ano de 2050, estimam 10 milhões de mortes por ano devido à não eficácia das drogas no combate das infecções causadas por esses patógenos, alcançando um custo de 100 trilhões de dólares anuais (O'NEIL, 2016).

Enquanto o impacto do uso de antibióticos em humanos e na produção de alimentos sobre a seleção de micro-organismos resistentes tem sido estudado já há algum tempo (SINGER et al., 2003), pouco ainda é conhecido sobre os efeitos dos antibióticos na dinâmica da população da microbiosfera (SARMAH et al., 2006). Os efeitos adversos podem incluir a toxicidade aquática, o desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, a genotoxicidade e a disrupção endócrina (GEBHARDT & SCHRÖDER, 2007).

Os antibióticos naturais têm estado em contato com o meio ambiente por milhões de anos, sendo assim biodegradáveis. Os antibióticos sintéticos, desenvolvidos a partir de meados do Século XX, podem ser mais refratários à biodegradação (MARTINEZ, 2009). Genes de resistência a antibióticos, que estão presentes naturalmente nos cromossomos de bactérias ambientais (D' COSTA et al., 2006), estão também presentes em plasmídeos, que podem ser transferidos para patógenos humanos. O contato de bactérias da microbiota humana com micro-organismos ambientais em estações de tratamento esgoto ou em ecossistemas

naturais é um elemento importante para se compreender o surgimento de novos mecanismos de resistência em patógenos humanos (BAQUERO et al., 2008).

Muitos dos antibióticos utilizados na prevenção ou tratamento de infecções em humanos ou animais, incluindo o uso na piscicultura e também para promover o crescimento mais rápido de criações para consumo humano, são apenas parcialmente metabolizados e alcançam o meio ambiente pela sua deposição direta no solo, em cursos d'água ou pelos sistemas de coleta de esgotos (DOLLIVER e GUPTA, 2008; CABELLO, 2006).

A crescente concentração de antibióticos em ecossistemas naturais, resultante de atividades humanas, altera as funções originais dos fatores antimicrobianos em função de resistência que a eles se apresenta no uso em hospitais ou em fazendas de criação para consumo humano. Essas alterações podem influenciar a seleção de micro-organismos resistentes a antibióticos e também a estrutura das populações naturais de micróbios, o que pode alterar a fisiologia dos micro-organismos, impactando não somente as bactérias que podem infectar humanos, mas também as bactérias que tem impacto na microbiota ambiental (MARTINEZ, 2009).

Nos anos 2000, foram detectados antibióticos em efluentes de ETEs em diversos países da Europa. Em Portugal, a ciprofloxacina ( $300 \text{ ng.L}^{-1}$ ) e a enrofloxacinina ( $200 \text{ ng.L}^{-1}$ ), na Espanha, a ofloxacina ( $1,14 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Também no Oriente Médio, a penicilina G foi detectada em esgoto bruto ( $153 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e em efluente de ETE ( $1,68 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Em Taiwan, a cefalexina foi detectada em esgoto bruto ( $4,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e em efluente de ETE ( $999 \text{ ng.L}^{-1}$ ), onde também a claritromicina foi encontrada em altas concentrações ( $1,44 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Diversos antibióticos também têm sido detectados em águas superficiais. Na Itália, a eritromicina foi encontrada em concentração de até  $15,9 \text{ ng.L}^{-1}$ . Nos Estados Unidos da América, a oxitetraciclina foi encontrada em concentrações de até  $340 \text{ ng.L}^{-1}$ . Na China, o clorafenicol foi detectado no rio Pearl em concentrações de até  $127 \text{ ng.L}^{-1}$  (KLAMERTH, 2011).

No Brasil, o uso sistemático de antibióticos é considerado moderado, quando comparado a outros países. As classes mais consumidas são as penicilinas, trimetoprim e sulfonamida, sendo essa última mais usada que em qualquer outro país. Um levantamento da concentração de antibióticos em cinco pontos do rio Atibaia, na região de Campinas, SP, Brasil, cidade com população de aproximadamente 1,1

milhões de habitantes em 2010, observou concentração da ordem de  $\text{ng.L}^{-1}$ , com pico de  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  (LOCATELLI et al., 2011).

Como o tratamento primário, e mesmo o secundário, da água industrial, esgotos e resíduos em geral, contaminados com antibióticos, não remove com eficiência esses compostos, um tratamento terciário deveria ser providenciado antes de sua liberação ao ecossistema natural, ou de sua transformação em adubo para utilização como fertilizante orgânico na agricultura (DOLLIVER & GUPTA, 2008). Particularmente, os hospitais e outras instalações de saúde e seus esgotos sanitários apresentam elevado risco potencial à saúde pública e segurança ambiental pela diversidade de fármacos em geral, incluindo os antibióticos, e de micro-organismos patogênicos presentes nesses efluentes. Atualmente, a legislação pertinente não aborda especificamente esses produtos e patógenos (CARRARO et al., 2016).

Assim, traços de antibióticos, ou de genes determinantes de resistência, podem contaminar ambientes aquáticos e terrestres e contribuir para o desenvolvimento da resistência aos mesmos. O controle dessa disseminação de resistência antimicrobiana (AMR) e genes resistentes a antibióticos (ARGs) no meio ambiente não deve ser feito unicamente pelas tecnologias de tratamento, que deveriam constituir parte de uma ampla estratégia integrada de saúde pública, incluindo o uso racional e controlado de antibióticos, a descarga controlada de resíduos contaminados com antibióticos, a descoberta de novas drogas e de novas tecnologias que possam contribuir para o combate do crescente problema de resistência a antimicrobianos (WASEEM et al., 2017).

As agências ambientais, responsáveis pela monitoração e controle da liberação ou descarte, no meio ambiente, de produtos químicos em geral que contribuem para o desenvolvimento de genes e bactérias resistentes, poderiam atuar de modo direto nesta questão. Para isso, uma compreensão ampla dos fatores e ações mitigadoras envolvidas são ainda necessários (SINGER et al., 2016).

Nesse sentido, a Organização Mundial da Saúde propôs um Plano de Ação Global com cinco objetivos estratégicos para enfrentar a resistência microbiana a antibióticos (AMR): 1- aprimorar a consciência e a compreensão de AMR; 2- fortalecer o conhecimento através da vigilância e pesquisa; 3- reduzir a incidência de infecções; 4- otimizar o uso de agentes antimicrobianos; e 5- garantir investimentos sustentáveis na luta contra a AMR (WHO, 2015). A comissão Europeia publicou, em 2011, um plano de ação similar. A revisão final sobre resistência a antimicrobianos, denominada

“Combatendo infecções resistentes a drogas globalmente: Relatório final e recomendações”, enfatiza a necessidade de reduzir a poluição ambiental por antibióticos (O’NEIL et al., 2016).

### 3.2.1 Importância do Estudo de Remoção de Antibióticos dos Efluentes de ETES

Muitos estudos têm sido conduzidos para avaliar o risco ambiental das diversas classes de fármacos encontrados no meio ambiente, inclusive buscando estabelecer uma classificação de risco ambiental para esses micropoluentes (SANDERSON et al., 2003; SANDERSON et al., 2004; COOPER et al., 2008; DONG et al., 2013; AL-KHAZRAJY & BOXALL, 2016).

Segundo priorização proposta por Dong em 2013, em termos gerais, a classe de antibióticos é a segunda em toxicidade e importância no meio ambiente (a primeira seria os antiasmáticos). Uma das preocupações apontadas são os efeitos de resistência a antibióticos desenvolvida por bactérias presentes meio ambiente que, por contato direto ou indireto, podem afetar a saúde humana. O uso crescente de diferentes classes de antibióticos nas últimas décadas e sua presença, mesmo em baixas concentrações, no meio ambiente, favorece o desenvolvimento dessa resistência (SANDERSON et al., 2004). Atualmente, os dois temas que mais vem ganhando importância nessa questão são o desenvolvimento de resistência bacteriana aos antibióticos e a avaliação das perturbações no sistema endócrino causados por substâncias como os estrogênios (TAMBOSI et al., 2010).

### 3.2.2 Histórico dos Antibióticos e o Desenvolvimento de Resistência aos Mesmos

A era moderna dos antibióticos costuma ser associada ao desenvolvimento da penicilina por Alexander Fleming em 1928, embora tenha sido isolada somente em 1938, utilizada em escala restrita a partir de 1940 (CAPA, 2009) e utilizada em massa a partir de 1945 (AMINOV, 2010). Atualmente, os antibióticos são encontrados em classes diversas, produzidos por fermentação microbiana ou derivados de rotas semissintéticas. São classificados em diferentes grupos, como Betalactâmicos, Quinolonas, Glicopeptídeos, Oxazolidinonas, Aminoglicosídeos, Macrolídeos, Lincosaminas, Nitroimidazólicos, Clorafenicol, estreptograminas, Sulfonamidas,

Tetraciclina e novos antimicrobianos como Gliciclinas, Polimixinas, Daptomicina e Gemifloxacina (ANVISA, 2018).

O desenvolvimento desses antibacterianos e antifúngicos e de novas drogas semissintéticas foi acompanhado por uma impressão de que qualquer doença infecciosa poderia ser controlada pelo uso dos antibióticos. Embora tenham sido utilizados com grande sucesso durante a Segunda Guerra Mundial, sinais de resistência à penicilina surgiram já nos anos 1940. Nos anos 1960, a resistência aos antibióticos utilizados já era evidente. Novos antibióticos foram desenvolvidos e novamente micro-organismos desenvolveram resistência a esses novos antibióticos. (DAVIES & DAVIES, 2010).

Estima-se que milhões toneladas de compostos antibióticos tenham sido lançadas no ambiente a partir da metade do século passado, em aplicações como promotores de crescimento e uso profilático em animais, uso terapêutico e profilático em humanos, aquacultura e animais domésticos, controle de pragas na agricultura, uso como biocidas em sanitários e usos domésticos em produtos de limpeza, ressaltando-se que a quantidade utilizada em aplicações que envolvem diretamente seres humanos soma menos da metade de todas as aplicações de antibióticos produzidos comercialmente (DAVIES & DAVIES, 2010).

É importante ressaltar que, além dos antibióticos, grande quantidade de compostos farmacêuticos de diferentes classes é consumida regularmente em todas as regiões do planeta. Entre esses, os antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos do sangue, antidepressivos, agentes quimioterápicos, anti-inflamatórios e drogas anticoncepcionais que, parcialmente metabolizados no organismo, são excretados na urina e fezes e conduzidos às estações de tratamento de esgotos, quando não lançados diretamente nos cursos d'água (KIM et al., 2009). Já foi demonstrado que muitos desses compostos não são removidos pelos tratamentos convencionais de efluentes e seu destino final são os cursos d'água (GEBHARDT & SCHRÖDER, 2007) e que muitos dos fármacos dispostos no meio ambiente são recalcitrantes à biodegradação, permanecendo inalterados nesse meio por longo tempo (DAVIES & DAVIES, 2010).



### 3.2.3 O Uso Recomendado e o Uso Indiscriminado de Antibióticos como Fator Crescente de Contaminação do Meio Ambiente

Enquanto os antibióticos naturais têm estado em contato com o meio ambiente por milhões de anos, sendo assim biodegradáveis, os antibióticos sintéticos podem ser mais refratários à biodegradação, podendo ser degradados em diferentes razões, modificando a atividade metabólica da microbiota existente (MARTINEZ, 2009). Em 2003, estimava-se o consumo anual de antibióticos no mundo entre 100 mil e 200 mil toneladas, incluindo aqueles utilizados na medicina veterinária e na produção de alimentos para consumo humano, avaliados entre 50 e 75% desse total (KUMMERER, 2003; BARAN et al., 2011). Calcula-se que entre 30 e 90% das doses administradas a humanos e animais sejam excretadas na urina como uma substância farmacologicamente ativa (HALLING-SORENSEN et al., 1998). Acredita-se ainda que, a cada ano, mais de 20 mil toneladas de produtos com propriedades bacteriostáticas são introduzidas na biosfera, sem considerar as drogas introduzidas como herbicidas (BARAN et al., 2011).

Nesse contexto, torna-se importante a implementação de metodologias que reduzam a poluição por antibióticos, seja pela redução de sua utilização, seja pelo incremento de sua degradação. Alguns trabalhos mostram que a redução da carga de antibióticos nos ecossistemas naturais pode contribuir para a redução dos genes de resistência a estes (MARTINEZ, 2009).

As concentrações de antibióticos encontradas no meio ambiente são, normalmente, muito menores que as necessárias para causar a inativação ou destruição dos micro-organismos ali presentes. Mesmo nos organismos vivos em tratamento com antibióticos, em situações como tratamento incompleto, não observância da posologia indicada e mesmo acessibilidade reduzida a alguns tecidos, os micro-organismos ali presentes recebem uma concentração menor que a necessária para eliminação do agente agressor em questão, podendo resultar em regiões onde colônias de bactérias são expostas a concentrações subletais e persistem após o final do tratamento. Essas bactérias têm maior probabilidade de sofrer mutagênese e desenvolver resistência múltipla às drogas utilizadas (SENGUPTA et al., 2013).

Na produção de alimentos, os antibióticos têm sido utilizados também como promotores de crescimento de animais. Estima-se que 25% a 75% dos antibióticos

administrados aos animais são excretados sem alteração nas fezes (DOLLIVER & GUPTA, 2008). Sabe-se que doses subterapêuticas dessas drogas atuam no mecanismo de crescimento dos organismos de maneira ainda não totalmente clara, possivelmente reduzindo o uso de nutrientes pelos micróbios, reduzindo a espessura da parede intestinal favorecendo a absorção de nutrientes, prevenindo infecções subclínicas ou reduzindo metabólitos microbianos que prejudicam o crescimento dos animais. Este tem sido o principal uso dessas substâncias na criação animais para produção de alimentos (AMÁBILE-CUEVAS, 2016).

### 3.2.4 Desenvolvimento da Resistência aos Antibióticos e sua Mitigação

Embora muitos estudos sobre o tema tenham sido desenvolvidos nas últimas décadas, a prevenção e controle do desenvolvimento de resistência aos antibióticos ainda não foram solucionados. A Organização Mundial de Saúde (WHO) já reconheceu que a resistência antimicrobiana se tornou uma ameaça crescente à saúde global (SENGUPTA et al., 2013). Concentrações subinibitórias de antibióticos ativam respostas específicas nas bactérias modificando as atividades metabólicas da microbiota existente, permanecendo mesmo após a mineralização dos antimicrobianos (MARTINEZ, 2008).

Entre as diversas medidas que têm sido propostas para mitigar esse problema, destaca-se o controle de uso dos antibióticos pelos humanos através de prescrições específicas, a proibição de sua venda sem a respectiva prescrição e o controle mais rigoroso do uso em animais e na agricultura (DAVIES & DAVIES, 2010)

A Organização Mundial de Saúde alerta que, na União Europeia, morrem a cada ano 25 mil pessoas em decorrência de infecção a bactérias resistentes, a maior parte delas adquirida em instalações de saúde (WHO, 2011; ECDC & EMA, 2009). Algumas estimativas, embora questionáveis, afirmam que se não houver ações apropriadas e eficazes para combater o aumento do desenvolvimento de bactérias resistentes, por volta de 2050 o número de mortes anuais poderá alcançar a casa de 10 milhões (JASOVSKY et al., 2016; WASEEM et al., 2017).

Buscando reduzir esse aumento de resistência aos antibióticos, a União Europeia proibiu, em 1988, o uso de fármacos promotores de crescimento em animais e em 2006 ampliou essa proibição para todos os antibióticos e drogas relacionadas.

Muitos outros países também restringiram o uso dos antibióticos na aquicultura, mais fortemente em usos profiláticos (MARTINEZ, 2008).

Em 2017, atenta ao crescente desenvolvimento da resistência de bactérias a antibióticos em animais e suas consequências nos humanos através de diversas rotas de transmissão, a Organização Mundial de Saúde recomendou que os produtores de animais para consumo humano não mais utilizem antibióticos como promotores de crescimento ou em prevenção de doenças. O objetivo dessa recomendação é promover a redução das consequências adversas à saúde humana do uso de importantes antimicrobianos na produção de alimentos (WHO, 2017).

Entre os vetores de dispersão de organismos resistentes a antibióticos está o ambiente aquático, que é não somente um meio de disseminação, mas também uma via de introdução de genes resistentes no ecossistema de bactérias naturais (BAQUERO, 2008). A crescente introdução e acumulação de agentes antimicrobianos, desinfetantes e outros fármacos contribuem para o desenvolvimento dessa resistência, favorecida pela baixa concentração desses agentes (JORGENSEN et al., 2000).

### 3.3 O ANTIBIÓTICO CEFTRIAXONA E SUA IMPORTÂNCIA NO CENÁRIO ATUAL

A ceftriaxona é um antibiótico semissintético de terceira geração, da classe das cefalosporinas, que apresenta um amplo espectro incluindo bactérias gram-positivas e especialmente gram-negativas (PAPADOSIFOU et al., 2017). No Brasil é fornecida na forma sódica, em pó para dissolução e aplicação injetável, com uso restrito a hospitais e utilização sob prescrição médica (EMS Sigma Pharma, bula do Ceftriax – ceftriaxona dissódica). Em muitos países é também utilizada em ambientes externos a hospitais (KLEINA et al., 2018) com venda sem prescrição médica, tornando o risco de aumento de resistência a infecções ainda maior (AKHALI et al., 2013).

Por apresentar atividade de amplo espectro, é muito prescrita, e mesmo utilizada sem prescrição, tem relativo baixo custo e está disponível em muitos países em desenvolvimento. Kleina et al. (2018), observou que, em países de baixa e média renda, o consumo desse fármaco vem crescendo em ritmo mais acelerado que em países de renda elevada e, em alguns países, ultrapassando os níveis típicos observados nos países de alta renda. De maneira geral, as cefalosporinas tiveram

crescimento de quase 400% nos países de baixa e média renda no entre os anos 2000 e 2015, enquanto ocorreu uma redução de 18% da Dose Diária (DD: a dose média de manutenção considerada por dia para uma determinada droga utilizada para sua principal indicação em adultos – WHO-CCDSM, 2018) no consumo nos países de alta renda. Diwan et al. (2009), encontrou concentrações em torno de  $60 \mu\text{g.L}^{-1}$  em efluentes de hospitais na Índia. Opris et al. (2013), encontrou concentrações de até  $334 \mu\text{g.L}^{-1}$  em esgotos não tratados na Romênia.

O relatório da Organização Mundial da Saúde “WHO Repor on Surveillance of Antibiotic Consumption”, abrangendo o período de 2016 a 2018, apontou a ceftriaxona como o antibiótico mundialmente mais utilizado por via parenteral, com exceção da região do pacífico oriental, onde está atrás apenas da cefazolina (WHO-RSAC, 2018).

Em 2015, seguindo essa tendência mundial, o Ministério da Saúde do Brasil recomendou a ceftriaxona como tratamento para infecções gonocócicas e infecção por clamídia em doses de até 1 g por dia por até 10 dias. A recomendação também abrange o tratamento da oftalmia neonatal, uretrite gonocócica, cancroide, doença inflamatória pélvica, sífilis e neurosífilis. Trata-se, portanto, de um antibiótico de amplo uso atualmente nas patologias indicadas.

Assim, é razoável supor que, nos próximos anos, o antibiótico ceftriaxona será consumido em larga escala, não só no Brasil, como em muitos outros países, resultando em crescente concentração desse fármaco e seus metabólitos nas águas servidas e, conseqüentemente, em águas superficiais, em muitos casos utilizada para consumo humano após tratamento convencional, tornando relevante a investigação de sua remoção em ETEs e mesmo em ETAs.

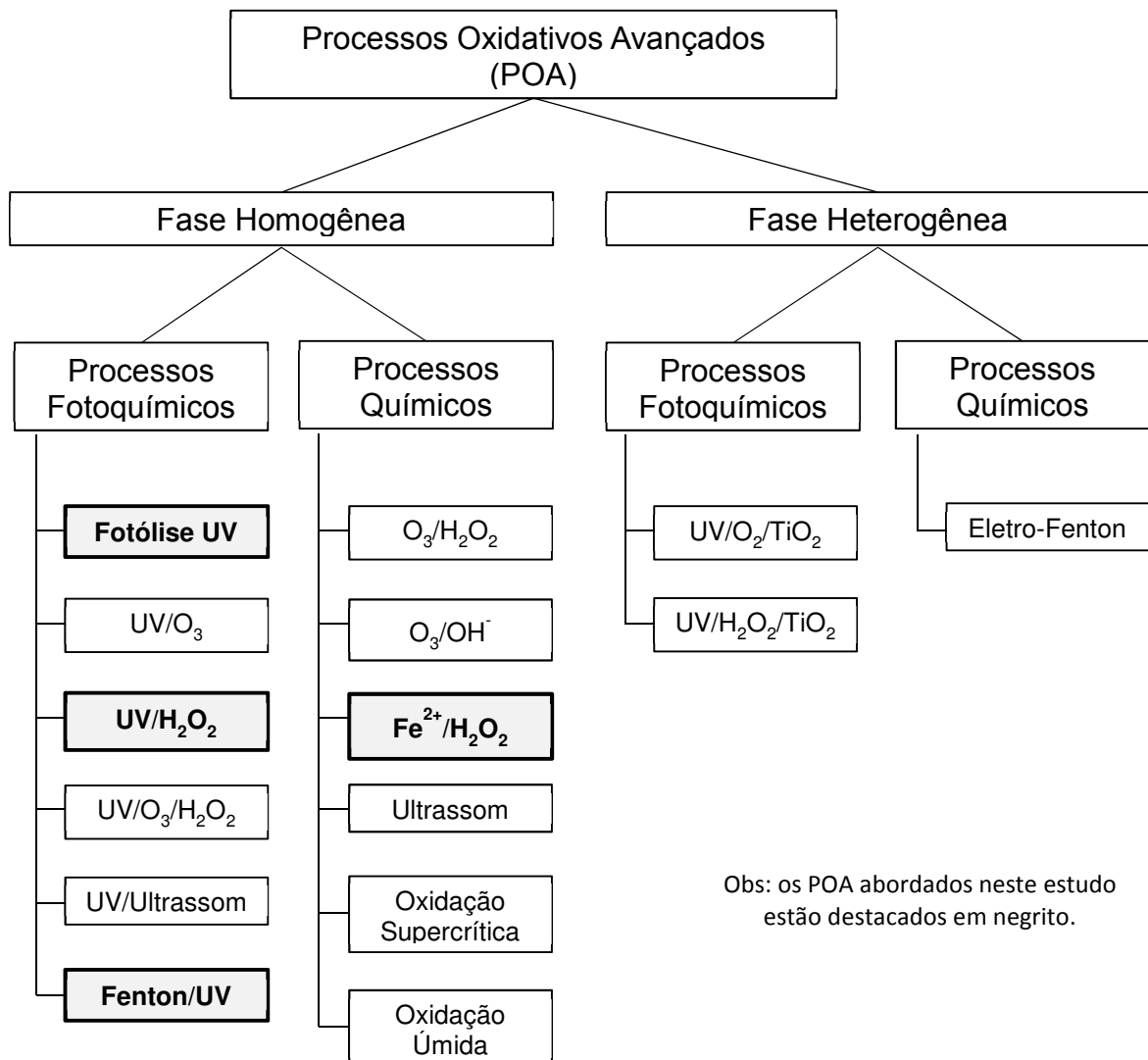
### 3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO

Os processos convencionais de tratamento de esgotos resultam principalmente em transferência de fase do microcontaminante, do efluente bruto para o rejeito de ETE, requerendo etapas posteriores para disposição final desses rejeitos. Como alternativa para tratamento terciário, apresentam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que utilizam radicais de alto poder oxidativo, envolvendo especialmente a produção do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Processos Oxidativos Avançados (POA) são definidos como processos de oxidação que envolvem a

geração in situ de um agente oxidante poderoso, como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), em concentração suficiente para descontaminar eficazmente as águas residuais (Advances in Water Purification Techniques - Meeting the Needs of Developed and Developing Countries, pg. 355-383, 2019).

Os POA podem ser classificados de acordo com a fase em homogêneos e heterogêneos, e segundo os processos em químicos e fotoquímicos (Figura 2).

Figura 2 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.



Fonte: Adaptado de Bin & Madej, 2012.

Uma característica importante desse processo é a velocidade de reação relativamente alta. A maior parte das moléculas orgânicas são atacadas com razões da ordem de  $10^6$  a  $10^9$   $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (HOIGNE, 1997). Podem ainda ser acelerados pela utilização simultânea da radiação ultravioleta. Ressalta-se que constituem

tratamentos terciários, requerendo baixo teor de Carbono Orgânico Dissolvido (COD  $\leq 5 \text{ g.L}^{-1}$ ) no efluente para reduzir, a uma quantidade viável, o consumo de reagentes utilizados no processo (ANDREOZZI et al., 1999).

Uma das principais vantagens dos POA é sua inespecificidade, isto é, podem degradar compostos de qualquer natureza química, embora com diferentes taxas de eficiência. Em outra perspectiva, essa vantagem pode se tornar uma desvantagem, pois os radicais hidroxila gerados atacam também os próprios compostos oxidantes, reduzindo a eficiência da reação em algumas situações. As principais desvantagens são, além da formação de subprodutos de reação, que podem ser mais tóxicos que os produtos degradados, os altos custos envolvidos (VALLEJO et al., 2015; MOHAJERANI et al., 2009; MELIN et al., 2009; SCOTT & OLLIS, 1995). São recomendados para incrementar a tratabilidade biológica de compostos orgânicos refratários e reduzir o efeito inibitório de substâncias específicas no crescimento de micro-organismos envolvidos em um posterior tratamento biológico (BRINKMANN et al., 2016).

As primeiras aplicações de POA em tratamento de efluentes surgiram na década de 1950, para oxidação de compostos fenólicos e outros complexos orgânicos recalcitrantes. Na década de 1980, surgiram aplicações para tratamento de água de abastecimento (potável) e, na década seguinte, aplicações para tratamento de águas superficiais e de efluentes. O potencial para eliminação de uma ampla gama de poluentes orgânicos e patógenos através de completa oxidação ou mineralização, a ausência de geração de resíduos sólidos significativos e a natureza não seletiva do processo oxidativo, o controle de gosto e odor, a desinfecção e a mineralização de compostos orgânicos e outros contaminantes são também considerados vantagens desse processo (SARRIA et al., 2003).

Os POA podem também ser utilizados como pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade dos compostos orgânicos para um posterior tratamento biológico. Esse pré-tratamento converte compostos orgânicos, inicialmente persistentes, em intermediários mais facilmente biodegradáveis por processos biológicos e com um custo consideravelmente menor (SARRIA et al., 2002), embora os oxidantes residuais e/ou catalisadores empregados possam ser tóxicos para os micro-organismos envolvidos no subsequente tratamento biológico. De maneira geral, seja em pré-tratamento, seja em pós-tratamento, o objetivo de combinar tratamentos biológicos

com POA é maximizar a eficiência do tratamento biológico com um custo mínimo de POA (OLLER et al., 2011).

Os POA têm ampla gama de aplicação, desde eliminação de odores, purificação e descontaminação da água, degradação de poluentes orgânicos com sua transformação em compostos inorgânicos, com ação comprovada na inativação de bactérias e vírus, particularmente com a utilização de radiação ultravioleta. (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003; GENORI et al., 2009). Estudos recentes abordam ainda o emprego dos POA em lixiviados de aterros sanitários (DENG & ZAO, 2015).

Outras desvantagens desses processos são registros históricos limitados de tratamento de água para reuso e água potável, custos elevados, imprevisibilidade da gama de reações químicas que ocorrerão devido às condições diversas das águas em cada tratamento e que podem resultar em sequestradores de radicais livres, produção de compostos que podem ser mais tóxicos que aqueles que estão sendo eliminados e a eventual necessidade de eliminação do peróxido de hidrogênio residual após o tratamento (MALLEY Jr., 2008; DENG & ZAO, 2015; DAS et al., 2017).

Embora altamente eficientes para desinfecção de água de consumo (potável) e tratamento de efluentes líquidos com concentrações típicas de compostos orgânicos, os POA tem limitações para o tratamento de efluentes com elevadas concentrações desses compostos orgânicos em matrizes complexas por exigir elevado consumo de oxidantes e de energia, além de a eficiência de radiação UV ser reduzida em condições de elevada turbidez (MUNTER et al., 2001).

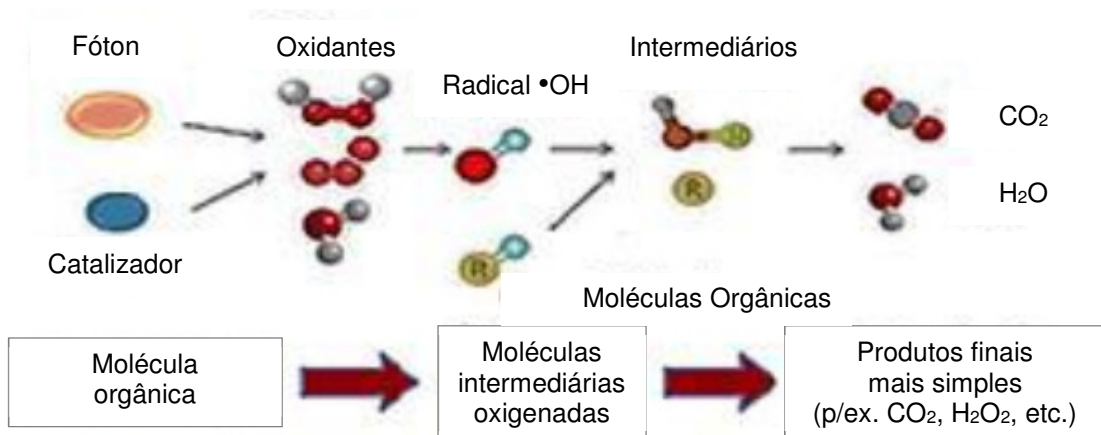
#### 3.4.1 Principais Processos de Mineralização pelo Radical Hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ )

Enquanto oxidantes químicos não seletivos, os radicais hidroxila atacam praticamente todos os complexos orgânicos, produzindo uma quebra completa desses compostos e, como resultado, podem reduzir a concentração dos poluentes de algumas centenas de ppm (partes por milhão) para algumas ppb (partes por bilhão). O radical  $\bullet\text{OH}$  remove um hidrogênio do átomo do composto orgânico (R-H) que está sofrendo o processo de oxidação, produzindo um radical orgânico R (Equação 1):



Esse radical orgânico passa, então, por uma sucessão de reações químicas formando diversos produtos e sub-produtos (Figura 3). Teoricamente, os POA poderiam mineralizar completamente os compostos orgânicos produzindo dióxido de carbono e água (Krishnan et al., 2017).

Figura 3 – Princípio dos Processos de Oxidação Avançados (POA).



Fonte: Adaptado de Krishnam et al., 2007.

A Oxidação é definida como uma transformação onde um ou mais elétrons de uma molécula (reduzidor) são transferidos para um receptor (oxidante), que tem alta afinidade por elétrons. Essa transferência resulta em uma transformação química tanto no oxidante quanto no reduzidor. Em alguns casos, são produzidas espécies com um número ímpar de elétrons de valência, chamados “radicais”, que são altamente instáveis e reativos porque seus elétrons não são emparelhados. Assim, reações oxidantes que produzem radicais tendem a ser seguidas por reações oxidantes adicionais entre esses radicais oxidantes e outros compostos orgânicos e inorgânicos até que produtos termodinamicamente estáveis sejam formados (EPA, 1998).

São diversos os produtos com potencial oxidante (potencial de redução, ou RedOx). O radical Hidroxila é um dos que apresenta o maior potencial de redução (E), da ordem de +2,8 V. Os oxidantes mais potentes e seus respectivos potenciais de redução em volts são o flúor (2,85), hidroxila (2,70), ozônio (2,07) e cloro (1,49). Os produtos mais comuns gerados na reação de oxidação são o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). De maneira geral, a eficácia do processo é proporcional a sua habilidade de gerar radicais hidroxilas. Os parâmetros principais do processo são as dosagens químicas e proporções entre os produtos químicos, o tempo de contato do oxidante com o composto a ser oxidado e a configuração do reator. A otimização



desses parâmetros é feita em estudos-piloto utilizando inicialmente água ultrapura e posteriormente a água matriz de interesse (MELIN et al., 2009).

A Tabela 1 apresenta o potencial de oxidação relativo de alguns oxidantes, tendo como referência o potencial de redução do Cloro (KRISHNAN et al., 2017).

Tabela 1 – Potencial de Redução relativo entre oxidantes comuns.

Grupo Oxidante	Poder Relativo de Oxidação/Redução
Cloro	1,00
Ácido Hipocloroso	1,10
Peróxido de Hidrogênio	1,31
Ozônio	1,52
Oxigênio Atômico	1,78
Radical Hidroxila	2,05

Fonte: adaptado de Munter, 2001.

A constante cinética da reação indica a razão de destruição de um contaminante. A Tabela 2 mostra a constante de degradação de diversos compostos pelo radical Hidroxila (MUNTER, 2001; SOLAR ENVIRONMENTAL SYSTEMS, 1994).

Tabela 2 – Constante de razão de reação K do radical hidroxila para alguns compostos.

Composto	$\bullet\text{OH}$ ( $\text{M}^{-1}.\text{S}^{-1}$ )
Alcenos Clorados	$10^9 - 10^{11}$
Fenóis	$10^9 - 10^{10}$
Orgânicos com N	$10^8 - 10^{10}$
Aromáticos	$10^8 - 10^{10}$
Cetonas	$10^9 - 10^{10}$
Álcoois	$10^8 - 10^9$

Fonte: Adaptado de Munter, 2001.

Os POA podem ser classificados em Químicos (Fenton), Fotoquímicos ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , Fenton/ $\text{UV}$ , Fotocatálise heterogênea, Sonoquímicos - que utilizam Ultrassom (US,  $\text{O}_3/\text{US}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$ , Fotocatálise/ $\text{US}$ , Sono-fenton), Eletroquímicos (Oxidação Anódica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton, Sonoeletroquímico, Sonoeletro-fenton), entre outros. (PIGNATELLO et al., 2006). Os principais mecanismos envolvidos na remoção de produtos orgânicos pela utilização dos POA são mostrados no Quadro 2.

Quadro 2 – Principais mecanismos para a remoção de produtos orgânicos durante o tratamento de efluentes por diferentes POA.

<b>Tipo de POA</b>	<b>Oxidante</b>	<b>Outros mecanismos envolvidos</b>
$\text{O}_3$	$\bullet\text{HO}$	Oxidação $\text{O}_3$ direta
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\bullet\text{HO}$	Oxidação $\text{O}_3$ direta Oxidação $\text{H}_2\text{O}_2$
$\text{O}_3/\text{UV}$	$\bullet\text{HO}$	Fotólise UV
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\bullet\text{HO}$	Fotólise UV Oxidação $\text{H}_2\text{O}_2$
Fenton	$\bullet\text{HO}$	Coagulação do ferro Adsorção induzida pela lama de ferro
Fenton/ $\text{UV}$	$\bullet\text{HO}$	Coagulação do ferro Adsorção induzida pela lama de ferro

Fonte: adaptado de Deng and Zhao, 2015.

As reações químicas envolvidas na produção dos radicais hidroxila são determinadas pelos reagentes utilizados. As espécies reativas produzidas pelos principais processos são mostradas no Quadro 3.

Quadro 3 – POA comuns e respectivas espécies reativas produzidas em cada espécie.

<b>POA</b>	<b>Espécie Reativa</b>
Tratamento com Ozônio: $\text{O}_3$	$\bullet\text{OH}$ , $\text{HO}_2^\bullet$ , $\text{HO}_3^\bullet$ , $\text{O}_2^{\bullet-}$ , $\text{O}_3^{\bullet-}$
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\bullet\text{OH}$ , $\text{O}_2^{\bullet-}$ , $\text{O}_3^{\bullet-}$
Processo Fenton: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\bullet\text{OH}$ , $\text{HO}_2^\bullet$
Processo Fenton/ $\text{UV}$	$\bullet\text{OH}$
$\text{UV}/\text{O}_3$ – $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\bullet\text{OH}$ , $\text{HO}_2^\bullet$ / $\text{O}_2^{\bullet-}$ , $\text{O}_3^{\bullet-}$
Tratamento com Ultrassom	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{H}$ , $\text{e}^-_{\text{aq}}$

Fonte: Adaptado de Antonopoulou et al., 2004.

### 3.4.2 Processos Oxidativos Avançados Utilizando a Radiação Ultravioleta (UV)

Radiação ultravioleta (UV) é a denominação da parte do espectro de radiação eletromagnética com comprimento de onda menor que a luz visível (400 nm) e maior que a do Raio X (100 nm). Essa faixa do espectro eletromagnético é subdividida em radiação UV-A, UV-B e UV-C (Tabela 3).

Tabela 3 – Faixas de radiação ultravioleta.

Denominação da Faixa	Comprimento de Onda (nm)
UV-A	400 – 315
UV-B	315 – 280
UV-C	280 – 100

**Fonte:** Diffey, 2002.

O tratamento por irradiação UV é baseado na fotólise direta do composto orgânico persistente pela luz emitida em um comprimento de onda de 254 nm, na faixa de luz ultravioleta C (UV-C). O mecanismo principal é a excitação eletrônica dos compostos orgânicos, resultando em transferência de elétrons do estado excitado do composto alvo para o oxigênio molecular, formando radicais orgânicos que reagem com o oxigênio (LEGRINI et al., 1993). Os principais fatores que afetam a degradação nesse processo é a absorção da radiação UV pelo composto e o rendimento quântico. O coeficiente de absorção molar (absorção UV) indica a intensidade que a molécula absorve a radiação UV e a consequente degradação. Outros fatores, como a concentração do composto, o pH do meio, a presença ou ausência de compostos que sequestram os radicais hidroxila (p/ex. bicarbonatos) e o tempo de reação são também importantes (GIANNAKIS, 2017).

A fotodegradação UV pode ser proporcionada também por radiação solar natural, com espectro variando de 290 a 800 nm. Wang et al. (2017), estudaram, por esse processo, a degradação de sete micropoluentes presentes em efluentes de lagoa de estabilização: cafeína, carbamazepina, diuron, simazina, sulfametoxazol, triclosan e 2,4-D. O triclosan e o sulfamethoxazol foram degradados com eficiência (meia-vida de 1,8 e 5,8 horas respectivamente). A taxa de remoção do triclosan foi de 97% após 4 horas de irradiação. Os demais mostraram-se relativamente resistente à degradação

por irradiação de luz solar, mantendo concentração relativamente constante no decorrer do estudo. A meia-vida do 2,4-D, por exemplo, foi de 770 horas. A degradação desses micropoluentes foi estudada também em condições de laboratório (dissolvidos em água ultrapura), resultando em significativa menor degradação de cinco dos compostos (cafeína, carbamazepina, diuron, ximazina e 2,4-D). O efeito da temperatura foi também considerado, observando-se que a fotodegradação não varia significativamente na faixa de 10 a 25°C, mas é acelerada em 40°C.

### 3.4.3 Processos Oxidativos Avançados Utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV

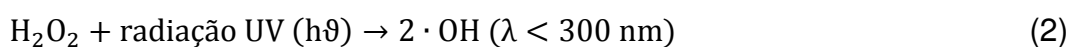
Embora os sistemas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> sejam os mais apropriados que os processos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV para tratamento de efluentes de ETEs devido a serem menos afetados pelas características do efluente (turbidez, ferro, nitrato, matéria orgânica etc.), os primeiros requerem tratamento adicional para reduzir a emissão de O<sub>3</sub> residual ao ambiente, enquanto os segundos apresentam maior rendimento na redução do Carbono Orgânico Total (COT) em água potável (LAMSAL et al., 2011; MELIN et al., 2009).

A radiação UV, quando associada ao Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) produz mecanismos de oxidação sinérgicos que aumentam a efetividade do processo, oxidando compostos orgânicos por fotólise direta ou por produção de radicais hidroxila pela dissociação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (YUFEI et al., 2017, KELLY & ARNOLD, 2015). Esse processo de oxidação parece envolver a ação não apenas do radical hidroxila, mas de outras espécies de radicais, como possivelmente íons de carbonato (MUNTER, 2001).

As fontes mais comuns da luz ultravioleta são, além da radiação solar, as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa e média pressão (LP-UV & MP-UV) e as lâmpadas de arco de xenônio pulsadas (P-UV). As mais comumente utilizadas em aplicações tradicionais são as LP-UV, com comprimento de onda de 253,7 nm, e MP-UV, com comprimentos de onda de 200 a 400 nm. As lâmpadas de média pressão são mais apropriadas para utilização com o peróxido de hidrogênio, resultando em maior geração de radicais •OH em razão da maior absorvância de UV pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em comprimentos de onda menores, da ordem de 250 nm ou abaixo, com maior eficiência no comprimento de onda de 220 nm (MELIN et al., 2009). A utilização de lâmpadas de baixa pressão requer maior concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a geração suficiente do radical •OH, mas concentrações muito elevadas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produzem sequestro do

próprio radical  $\bullet\text{OH}$  devido ao baixo coeficiente de absorção molar, de 19,6 litros por mol-centímetro ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), tornando o processo menos eficiente. Os radicais hidroxila são produzidos pela dissociação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na água pela radiação UV fornecida pela lâmpada de baixa pressão (LP-UV) ou média pressão (MP-UV), conforme Equação 2 (EPA Handbook, 1998).

Guillon et al. (1998) estudaram a razão da fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  aquoso em valores de pH variando de 2 a 12, mostrando que essa razão é maior em valores menores que 10, sendo reduzida significativamente em valores de pH acima de 10.



No processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , os principais interferentes são os potencializadores de reação (p.ex.:  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Mg}^{2+}$ ) e os sequestradores de radicais, que reduzem a quantidade de hidroxila disponível para a reação (p.ex.:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ). As principais vantagens e desvantagens do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  são (MELIN et al., 2009):

#### Vantagens:

- Nenhum potencial para formação de bromatos,
- Pode oxidar mais de 95% do MTBE, por exemplo, quando comparado a menos de 10% que ocorre no processo UV ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,
- Radiação UV pode servir como desinfetante,
- Existem instalações em escala real (p. ex. Salt Lake City, EUA),
- Desnecessária a instalação de remoção de gases ( $\text{O}_3$  residual).

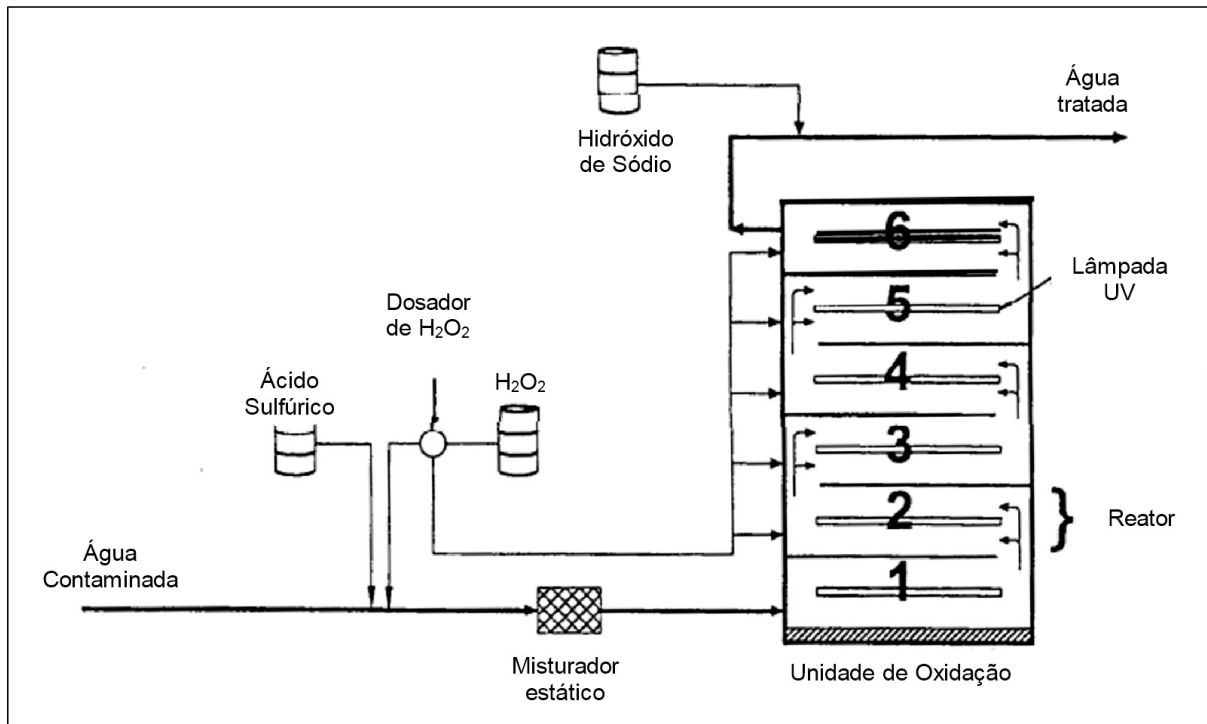
#### Desvantagens:

- A turbidez pode interferir na penetração da radiação UV,
- Menos eficiente do ponto de vista estequiométrico para geração de  $\bullet\text{OH}$ ,
- Compostos interferentes podem absorver radiação UV,
- Potencial aumento na formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos quando combinados com pré ou pós-cloração.

É oportuno ressaltar que sistemas que utilizam processos oxidativos avançados como  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , entre outros, estão disponíveis no mercado para utilização em escala industrial, para tratamento de efluentes de diversas origens e composições,

apresentando custo, eficácia e eficiência suficientes para viabilizar sua implantação (EPA Handbook, 1998). A Figura 4 ilustra um sistema típico  $H_2O_2/UV$ .

Figura 4 – Configuração de um sistema  $H_2O_2/UV$ .



Fonte: adaptado de EPA Handbook, 1998.

Os parâmetros de operação de um sistema  $H_2O_2/UV$  são: a dose de  $H_2O_2$ , o tipo e intensidade da lâmpada UV, o tempo de contato do efluente com o sistema e as condições de pH e temperatura do sistema. As doses de UV para degradação de 80% de pesticidas, por exemplo, variam de  $0,4 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$  e  $15 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3} H_2O_2$  a  $0,9 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$  e  $4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3} H_2O_2$  em um tempo de contato de 5 minutos (KRUITHOF et al., 2002), enquanto para degradação de estrogênios a 90% a dose de UV alcança  $2,2 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$  com  $100 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  de  $H_2O_2$  (HANSEN & ANDERSEN, 2012). A dose ótima de  $H_2O_2$  e de UV devem ser determinadas para cada efluente, com base em estudos de laboratório em escala piloto. Normalmente estima-se como dose de  $H_2O_2$  duas vezes o Carbono Orgânico Total, e não menor que  $1$  a  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . A quantidade de  $H_2O_2$  residual deve ser não detectável (limites de detecção variam de  $1$  a  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , dependendo do método e da concentração). Caso haja  $H_2O_2$  residual após o tratamento, é necessário incluir um pós-tratamento, por exemplo com carvão ativado, para remoção desse residual (MELIN et al., 2009). É importante estabelecer a dose adequada de  $H_2O_2$  para cada efluente, pois uma concentração excessiva de  $H_2O_2$  pode levar ao

sequestro de radicais hidroxila, reduzindo a razão de reação, enquanto uma concentração muito baixa produz formação insuficiente desses radicais, também reduzindo a razão de reação (COLLIVIGNARELLI et al., 2017, MURUGANANDHAM et al., 2014).

#### 3.4.4 Processos Oxidativos Avançados Utilizando Fenton

O processo Fenton, desenvolvido e publicado em 1894 por Henry John Horstman Fenton, consiste na combinação de peróxido de hidrogênio com íons férricos ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ), formando espécies reativas oxidantes, capazes de degradar eficientemente poluentes em efluentes. Essas espécies oxidantes incluem o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e íons ferril ( $\text{FeO}^{2+}$ ), conforme equações 3 e 4 (BARBUSINSKI, 2009).



Embora conhecida desde o final do século XIX, a aplicação da reação de Fenton como oxidante só foi utilizada para remoção de compostos orgânicos a partir do final da década de 1960 (HUANG et al., 1993). A eficiência da reação Fenton depende principalmente da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , da razão  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , do pH e do tempo de reação. O pH da solução influencia fortemente a eficiência do processo: a faixa ótima é em torno de 2,8 a 3,0, independentemente do composto tratado (KIM et al., 1997; BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2011). A atividade do reagente é reduzida em pH mais elevado devido à presença de oxihidróxidos de ferro inativos e a formação de precipitados de hidróxidos férricos. Nessa situação, são gerados menos radicais hidroxilas devido à menor presença de íons de ferro livres (OTURAN & AARON, 2014). Rivas et al. (2001) reportaram que a eficiência da degradação não se altera quando a temperatura varia de 10 a 40 graus centígrados, enquanto Lin & Lo (1997) reportaram uma temperatura ótima de 30 graus centígrados. A concentração inicial dos poluentes e seu caráter também influenciam na eficiência.

A principal vantagem do processo Fenton é sua simplicidade: os compostos são facilmente obtidos, sua manipulação é relativamente segura, não constituem ameaça ao meio ambiente, não há necessidade de equipamentos especiais, o consumo de energia é baixo, a reação pode ser conduzida à temperatura e pressão

ambientes, a coagulação ocorre concomitante ao processo, além de ser efetivo ponto de vista do custo. As principais desvantagens são o consumo de oxidante devido ao efeito de sequestro de radicais pelo peróxido de hidrogênio e sua decomposição, a contínua perda de íons de ferro, a formação de decantado sólido que requer tratamento posterior para deposição ou recuperação, a eventual necessidade de produtos para reduzir o pH aos níveis de eficiência máxima da reação e produtos para elevar o pH do efluente após o tratamento. Um eventual tratamento para reduzir a concentração de ferro solúvel aos níveis recomendados pode ser necessário. O risco envolvido no transporte e armazenamento do peróxido de hidrogênio pode também ser considerado uma desvantagem (BARBUSINSKI, 2009; PIGNATELLO, 2006; OTURAN & AARON, 2014; BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014).

O processo Fenton é composto por quatro estágios: 1) ajuste eventual do pH para a faixa entre 3 e 4; 2) reação de oxidação com adição de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio; 3) ajuste eventual do pH para a faixa entre 6 e 7 (pH neutro) para induzir a precipitação do hidróxido de ferro e possíveis outros metais; 4) precipitação do hidróxido de ferro e sua remoção da solução (BIDGA, 1995).

#### 3.4.5 Processos Oxidativos Avançados Utilizando Fenton/UV

A combinação de peróxido de Hidrogênio,  $\text{Fe}^{2+}$  e radiação UV resulta em maior produção de radicais hidroxila quando comparado ao método Fenton convencional, incrementando a razão de degradação dos poluentes orgânicos e resultando, conseqüentemente, em maior eficiência da reação, mesmo quando utilizando como fonte a radiação solar, embora com menor eficiência (LEGRINI et al., 1993; RUPERT et al., 1993; GOGATE, 2004). A reação Fenton consome íons  $\text{Fe}^{2+}$  e acumula íons  $\text{Fe}^{3+}$ , reduzindo gradativamente a eficiência da reação. A radiação ultravioleta, por um processo fotoquímico de foto-redução (Equação 5) acarreta a regeneração do íon  $\text{Fe}^{2+}$  (FAUST & HOIGNÉ, 1990).



Embora também ocorra a fotólise direta do  $\text{H}_2\text{O}_2$  neste processo, os complexos de ferro presentes na reação Fenton absorvem fortemente a radiação ultravioleta,



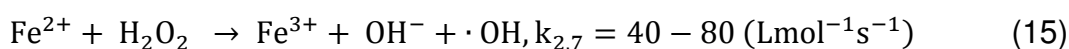
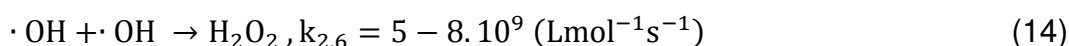
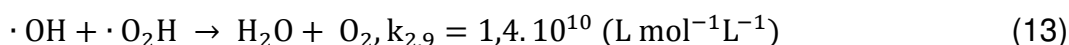
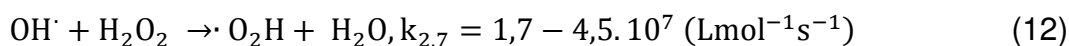
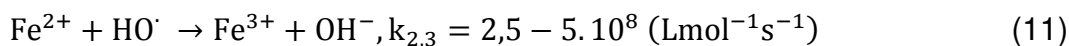
acarretando menor contribuição dos radicais hidroxila originados da fotólise direta (Equação 6) para a degradação dos contaminantes orgânicos (OLIVEIRA et al., 2007).



Complexos férricos absorvem energia da radiação UV em toda sua faixa de frequências (UV-A: 400-315 nm; UV-B: 315-280 nm; UV-C: 280-100 nm). Essas reações geram  $\text{Fe}^{2+}$  que, em presença do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em pH entre 3 e 4, geram radicais Hidroxila. A reação Fenton típica é mostrada abaixo (Equações 7 a 10), e esse processo tem sido usado efetivamente quando a concentração de poluentes é alta, ou a Transmitância Ultra-Violeta (UVT) da água é baixa ou quando os níveis naturais de ferro no poluente são altos (MALLEY, 2008).



No processo Fenton, os radicais hidroxila podem ser sequestrados por íons ferrosos (Equação 11), pelo peróxido de hidrogênio (Equação 12), radicais hidroperoxila (Equação 13) ou mesmo auto-sequestrados (Equação 14). Dessa forma, o peróxido de hidrogênio pode atuar tanto como gerador de radicais (Equação 3) quanto sequestrante de radicais (Equação 12). Além de atacar radicais orgânicos, os radicais hidroxila podem reagir com íons ferrosos ou férricos conforme Equações 15 a 18 (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2011).



### 3.5 MICROCONTAMINANTES AMBIENTAIS EMERGENTES – CONCEITUAÇÃO, REMOÇÃO POR PROCESSOS CONVENCIONAIS E MINERALIZAÇÃO ATRAVÉS DE POA

Contaminantes ambientais emergentes (CE), ou microcontaminantes, são, essencialmente, compostos naturais ou sintéticos que interferem com o funcionamento do sistema endócrino resultando em respostas não naturais. Grande parte desses compostos não é regulada pela legislação vigente e sua inclusão dependerá de pesquisas sobre os efeitos potenciais na saúde humana e do monitoramento de sua ocorrência no meio ambiente (OLLER et al., 2011). Produtos farmacêuticos em geral, produtos de cuidados ou higiene pessoal, hormônios esteroides, drogas ilícitas, retardadores de chamas, compostos perfluorados são também considerados microcontaminantes ambientais emergentes em razão de suas propriedades disruptivas endócrinas. São oriundos tanto da indústria como do uso doméstico (HIRSCHA et al., 1999). Alguns compostos são particularmente importantes por causarem efeitos prejudiciais ao meio ambiente, mesmo não persistindo por um longo tempo, porque sua razão de degradação é compensada por sua contínua introdução nesse meio (PETROVIC et al., 2003).

Os principais processos de remoção de compostos orgânicos no tratamento convencional de efluentes são a adsorção em sólidos suspensos, a associação com gorduras e óleos, a degradação aeróbia e anaeróbia e a degradação química por processos como hidrólise e volatilização (BELGIORNO et al., 2007). Muitas Estações de Tratamento de Esgotos utilizam os tratamentos biológicos com lagoas de estabilização, lodo ativado etc. que não removem com eficiência a maioria desses microcontaminantes, cujo destino final são os corpos d'água. Poucos países têm regulamentos que abordam os microcontaminantes, mesmo assim abrangendo uma quantidade reduzida deles, em geral os pesticidas e produtos da indústria química. Produtos farmacêuticos, de higiene pessoal e hormônios esteroidais não são incluídos nesses regulamentos (NAS et al., 2017). Esses microcontaminantes são encontrados em ambientes aquáticos em concentrações da ordem de  $\text{ng.L}^{-1}$  até  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , em tendência crescente com o correr dos anos. Mesmo nessas concentrações reduzidas, os microcontaminantes podem causar efeitos adversos em organismos vivos, como toxicidade de curto e longo prazos, efeitos disruptivos endócrinos e crescente resistência de micro-organismos a antibióticos. Alguns micropoluentes encontrados nesses ambientes e os efeitos sinérgicos de sua ação combinada na microbiota não

são ainda bem conhecidos (FENT et al., 2006). Alguns estudos sugerem que, dependendo da dose e do tempo de exposição, essas substâncias podem estar relacionadas com o câncer de seio, câncer testicular e de próstata, ovários policísticos e redução da fertilidade em homens (COLBORN et al., 1993; BIRKET & LESTER, 2003).

Não há um tratamento único para remoção eficaz de todos os grupos de microcontaminantes devido às propriedades distintas de cada um deles. Além dos processos biológicos convencionais, os processos mais comuns são os de transferência de fase como a coagulação-floculação, adsorção por carbono ativado, processos de membrana e biorreatores de membrana, e os processos de mineralização - POA (NAS et al., 2017).

A eficiência da remoção dos microcontaminantes tem ampla variação conforme o microcontaminante e o processo utilizado. Por exemplo, a eficiência de remoção, pelo processo de coagulação-floculação, de alguns fármacos como ibuprofen, diclofenaco, naprofoxen e sulfametoxazol, variam aproximadamente de 6 a 20% para uma dosagem de  $\text{FeCl}_3 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a 25,5 ppm em pH 7. De maneira geral, o processo de coagulação e floculação é inefetivo para eliminar a maioria dos micropoluentes. Com algumas exceções, como para galaxolida e tonalideo, a eficiência máxima alcançada foi de 79% e 83% respectivamente. A composição do efluente também afeta significativamente, de forma positiva ou negativa, a taxa de remoção de um mesmo microcontaminante (SUÁREZ et al., 2009).

A adsorção por carbono ativado granular é uma tecnologia apropriada para remover, como um tratamento terciário, os CE da água ou efluente, alcançando taxas de remoção elevadas, que chegam a 96% quando associada à aplicação de UV em dose de  $7200\text{J.m}^{-2}$ , mas tem as desvantagens de apenas proceder uma transferência de fase do contaminante e apresentar alto custo da matéria prima, particularmente em países em desenvolvimento (KOVALOVA et al., 2013). Contudo, esse custo pode se tornar particularmente competitivo em tratamento de lodos de ETEs, devido à menor eficiência dos POA nesse tratamento e aos altos custos envolvidos na disposição final do lodo (CARBALLA et al., 2007; KOVALOVA et al., 2013).

A eficiência de remoção também varia significativamente conforme as propriedades do adsorbato (produto a ser absorvido) e do adsorvente (KOVALOVA et al., 2013). Em casos de produtos farmacêuticos, a eficiência de remoção varia de 17% a 99%, conforme as condições do ensaio (GROVER et al., 2011). O diclofenaco, por

exemplo, alcança eficiência de remoção de até 99%, quando se utiliza doses de 43 mg.L<sup>-1</sup> de carvão ativado. Já o propranolol alcança eficiência de remoção de somente 17% por esse mesmo processo e condições (KOVALOVA et al., 2013).

Os tratamentos por Processos Oxidativos Avançados têm a propriedade de aumentar a biodegradabilidade ou mesmo a mineralização desses compostos. Como exemplos temos a fotocatálise, a ozonização e a oxidação por ultrassom (OLLER et al., 2011). Um dos processos mais utilizados como pré-tratamento (ou tratamento preliminar), é a pré-ozonização dos efluentes para posterior tratamento biológico (GUNNARSSON et al., 2009). A ozonização é considerada um tratamento promissor para remoção de micropoluentes em ETE em escala real (de produção), em regime de pós-tratamento, ou tratamento secundário, quando comparado aos POA UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (HOLLENDER et al., 2009).

Estudos de bancada mostram que a utilização de radiação UV apresenta taxa de remoção acima de 90% para alguns produtos, como, por exemplo, o cetoprofeno, o diclofenaco e antipirina, mas essas taxas caem para 24 a 34% para os antibióticos macrolídeos. A associação de UV com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcança eficiências mais altas para a maioria dos micropoluentes, enquanto a associação de UV com o processo Fenton resulta, em geral, no aumento da taxa de mineralização dos microcontaminantes (KIM et al., 2009). Mesmo assim, os POA não alcançam uma mineralização completa de todos os compostos emergentes, gerando comumente produtos secundários e metabólitos como resultado das reações desenvolvidas. Assim, o uso do carvão ativado e de filtros de areia podem ainda contribuir para a redução da concentração desses compostos no efluente tratado (HOLLENDER et al., 2009; REUNGOAT et al., 2011).

### 3.5.1 A Escolha do Método para Tratamento do Efluente

A escolha de um método ótimo a ser empregado no tratamento de um efluente específico é uma tarefa complexa. Depende dos contaminantes ali encontrados, do tipo mais efetivo de tratamento para esses contaminantes e os respectivos custos envolvidos e dos padrões de qualidade da água pós-tratamento a serem atingidos. Envolve o cálculo da eficiência das oxidações biológicas e químicas visando determinar a associação ótima das condições operacionais. Os principais fatores a serem considerados são: a composição do efluente original, a remoção dos

contaminantes precursores, as opções de tratamento convencionais, a flexibilidade do tratamento, a capacidade da estação de tratamento, a eficiência final do sistema de tratamento, estudos econômicos, avaliação do ciclo completo para determinar a compatibilidade ambiental da tecnologia de tratamento dos efluentes e o uso potencial da água tratada (SCOTT & OLLIS, 1997; DI IACONI et al., 2004).

Os parâmetros químicos normalmente utilizados são a medida do carbono orgânico total (COT) e/ou a demanda química de oxigênio (DQO), a concentração de poluentes específicos eventualmente presentes no efluente em questão e, eventualmente, a oxidação completa de heteroátomos (átomos que não são de carbono nem de hidrogênio e se encontram entre dois ou mais átomos de carbono, p.ex. Cl, N, P, etc.), liberados como espécies inorgânicas ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.) no meio, provenientes dos contaminantes completamente degradados (OLLER et al., 2011).

Ensaio biológicos, como análises de toxicidade e biodegradabilidade, são também necessários para avaliar disponibilidade de nutrientes para os micro-organismos envolvidos em um eventual tratamento biológico. Dessa forma, estudos de bancada e plantas piloto são necessários para determinar a melhor opção de tratamento a ser empregada (OLLER et al., 2011), avaliando se os subprodutos gerados não são mais tóxicos que os poluentes originais (MALATO et al., 2009).

O teor de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), também condiciona o tipo de tratamento recomendável. Considera-se que a incineração é adequada quando o COD está entre 200 e 300  $\text{g.L}^{-1}$ , enquanto a oxidação convencional pode ser utilizada quando o COD está entre 20 e 200  $\text{g.L}^{-1}$  e, quando o COD está abaixo de 5  $\text{g.L}^{-1}$ , os processos oxidativos avançados são apropriados (ANDREOZZI et al., 1999).

### 3.5.2 Utilização da Radiação UV e dos POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , Fenton, Fenton/UV e Sono-Foto-Fenton para a Remoção de Fármacos

A Radiação UV tem sido utilizada com sucesso para desinfecção de água potável após o tratamento convencional em ETAs. Na Alemanha e Áustria, a dose prescrita para esse tratamento é de 400  $\text{j.m}^{-2}$ . Essa dose é considerada suficiente para eliminar uma grande variedade de micro-organismos patogênicos (HIJNEN et al., 2006). Tem sido utilizada também para purificação do efluente de tratamento de ETEs, embora com o risco de reativação de bactérias danificadas (HAAKEN et al., 2014).

É já reconhecido que mesmo doses relativamente pequenas de radiação UV podem causar reações fotoquímicas em compostos orgânicos dissolvidos na água, com geração de produtos de transformação (NICK et al., 1992). Embora os herbicidas tenham já sido investigados sistematicamente, poucos dados são disponíveis sobre esses efeitos em fármacos em geral. Os estudos existentes investigam a reatividade de fármacos com UV e radicais  $\bullet\text{OH}$  e sua remoção de soluções em água de laboratório (ultrapura).

Arnold et al. (1985), empregaram a reação de Fenton no estudo da degradação da atrazina em condições de laboratório (dissolvida em água ultrapura). A atrazina é um herbicida muito utilizado no controle de ervas daninhas em plantações de milho e trigo (EMBRAPA CERRADOS, 2011). Tem elevado potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por ser resistente à degradação microbiana, sendo classificada como possivelmente carcinogênica. Foram testadas razões  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:1, 1:100 e 2:1, em concentrações de 0,1 a 25 mMol. As reações foram testadas em pH variando de 2,4 a 9,0. Os resultados indicaram que a razão ótima foi de 1:1, com taxa de degradação de 98% em tempo menor ou igual a 30 segundos, e o pH ótimo foi de 3,0. A degradação da atrazina residual foi lenta, permanecendo em 1% após 24 horas de tratamento. Contudo, foi constatada a formação de 15 subprodutos de oxidação, cinco não identificados. Dentre os 10 identificados, 8 tiveram degradação abaixo do limite de detecção após 11,5 horas de tratamento. Apenas dois, a deisopropilatrazina amida (2-acetamido-4-amino-6-cloro-s-triazina) e dicloro diamino-s-triazina (2-cloro-4,6-diamino-s-triazina), considerados tão tóxicos quanto a atrazina, permaneceram após 24 horas de tratamento, exigindo tratamento biológico posterior para sua degradação. Estudos preliminares demonstraram que esses subprodutos são degradáveis em culturas de bactérias.

Berto (2006), investigou a eficiência dos processos Fenton e Fenton/UV no tratamento de efluentes brutos de um hospital de pequeno porte (40 internos e 800 atendimentos/mês) em uma pequena cidade do interior do estado de Santa Catarina (16.348 habitantes no censo IBGE de 2010). Esse efluente era lançado no rio local, após gradeamento, separação inicial da fase sólida por processos de floculação e sedimentação e tratamento primário por lodo ativado. Ressalta-se que o efluente hospitalar, além da carga orgânica usual em esgotos, contém concentração particularmente elevada de micro-organismos patogênicos e resíduos de fármacos não metabolizados, excretados pelos pacientes ali em tratamento e também aqueles

presentes na água de lavagem de materiais contaminados, além de reagentes empregados, resíduos de desinfetantes e de substâncias utilizadas nos laboratórios de análises clínicas e anátomo-patológicos, entre outros. Nesse hospital, as classes de antibióticos mais utilizados no período do estudo foram os Aminoglicosídeos, Beta Lactâmicos e Quinolonas. A concentração média de antibióticos no efluente hospitalar foi estimada baseando-se no consumo e taxa de excreção. Foi estimada também a concentração de produtos de limpeza. Concluiu-se que, mesmo após o tratamento convencional empregado, os parâmetros de controle do efluente tratado estão acima dos valores legais permitidos pelo CONAMA<sup>1</sup> 357/05, indicando assim a necessidade de tratamentos alternativos ou complementares antes de seu lançamento no curso d'água local. As amostras foram coletadas na entrada e na saída do coletor dos esgotos do hospital, que dispõe de gradeamento e aeradores. Após análise de parâmetros indicados na publicação "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA et al., 1995), procedeu-se ao tratamento com Fenton e Fenton/UV. Observou-se que houve desinfecção total do efluente coletado na saída do tanque após 30 minutos de tratamento. Após 120 minutos de tratamento, no processo Fenton, a redução de DQO foi de 89,8% e a redução de DBO de 91,0%. No processo Fenton/UV a redução da DQO foi de 87,9% e a redução da DBO foi de 91,6%. Nas amostras coletadas na entrada do tanque, no processo Fenton, a redução da DQO variou de 93,7% a 97,7% e a redução da DBO foi entre 92,7% e 97,5%. No processo Fenton/UV, a redução da DQO ficou entre 93,6% e 98,9% e a redução da DBO entre 94,6% e 99,1%. Houve também des desinfecção total nos dois processos após 30 minutos de tratamento. Observa-se que as diferenças entre os resultados dos ensaios Fenton e Fenton/UV são relativamente pequenas, da ordem do erro experimental, podendo-se concluir que esses processos apresentam resultados similares nas condições do experimento. Todos os parâmetros legais preconizados pelo CONAMA foram atendidos após o tratamento tanto com Fenton como por Fenton/UV.

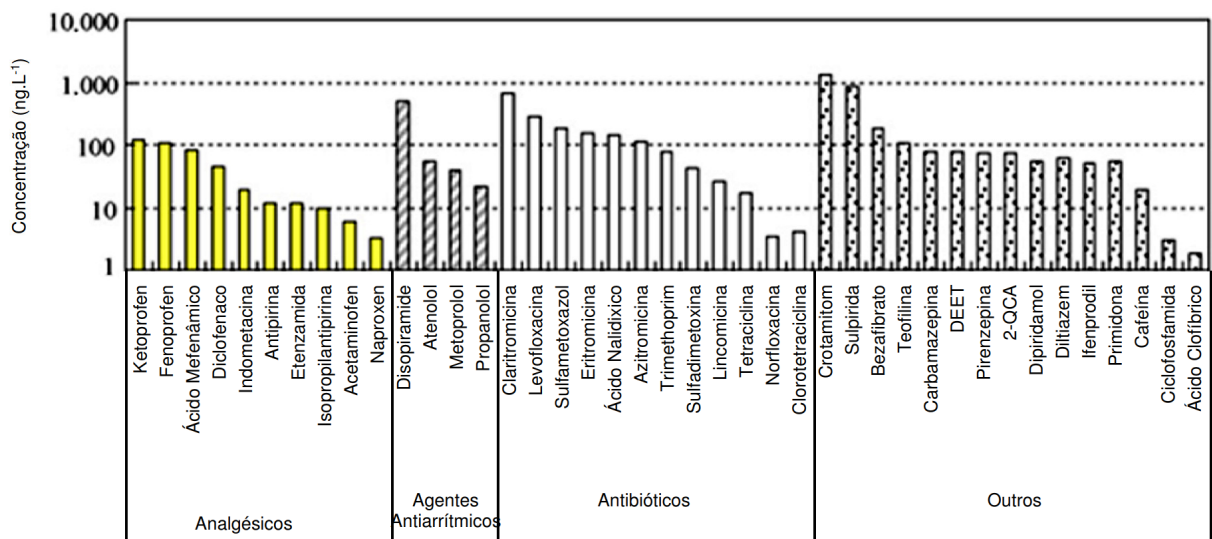
Kim et al. (2009) estudaram o efluente secundário, biologicamente tratado, de uma ETE municipal no Japão. Nesse efluente foram detectados 10 analgésicos, 4 agentes antiarrítmicos, 12 antibióticos e 15 outros fármacos como anti-

---

<sup>1</sup> Conselho Nacional do Meio Ambiente, órgão que estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente, cria normas e determina padrões compatíveis com o meio ambiente ecologicamente equilibrado

convulsionantes, antialérgicos, antineoplásicos, antipsicóticos, broncodilatadores, repelente de insetos, cafeína, vasodilatadores, entre outros. Alguns analgésicos, como ketoprofen e fenoprofen, apresentavam concentrações acima de  $100 \text{ ng.L}^{-1}$ . Agentes antiarrítmicos estavam presentes em concentrações de até  $499 \text{ ng.L}^{-1}$ . A concentração de antibióticos variou de 4 a  $656 \text{ ng.L}^{-1}$ , com maior concentração de antibióticos Macrolídeos. Entre os 41 fármacos detectados, a maior concentração foi de crotamiton (antiprurítico), alcançando  $1359 \text{ ng.L}^{-1}$ , e de sulpiride (antipsicótico atípico da classe das benzamidas) chegando a  $857 \text{ ng.L}^{-1}$ . Esse estudo observou que, embora alguns fármacos como o atenolol e ketoprofen sejam biodegradáveis por lodo ativado, com eficiências de até 70%, são ainda encontrados no efluente tratado com concentrações de 58 a  $104 \text{ ng.L}^{-1}$ . Fármacos com baixa biodegradabilidade, como disopyramida e crotamiton, foram detectados no efluente tratado em concentrações de 499 a  $1359 \text{ ng.L}^{-1}$  (Figura 5). Assim, um tratamento terciário torna-se justificável para, mesmo em casos de alta eficiência de remoção em tratamentos biológicos, o residual encontrado seja reduzido a níveis ainda menores, considerando a ausência de informações conclusivas sobre o impacto associado desses fármacos no meio ambiente.

Figura 5 – Concentração inicial de 41 fármacos detectados em efluente de uma ETE municipal no Japão.



Fonte: adaptado de Kim et al., 2009.

A primeira etapa de tratamento desse estudo (KIM et al., 2009) consistiu em aplicação de radiação UV somente. Na segunda etapa, associou-se radiação UV com



o Peróxido de Hidrogênio. A radiação UV foi aplicada por 15 minutos, alcançando doses de  $2768 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , muito acima do valor típico utilizado para desinfecção, de 40 a  $140 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . A concentração da solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada na segunda etapa foi de  $1720 \text{ mg.L}^{-1}$ , resultando em concentração inicial de  $7,8 \text{ mg.L}^{-1}$  no efluente em estudo. Foram utilizados três reatores (R1, R2, R3), cada um com uma lâmpada UV de baixa pressão de 65W, com saída UV de 21,8 Watts (comprimento de onda de 254 nm), fornecendo  $1.025 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

A eficiência da remoção pela radiação UV alcançou mais de 90% para fármacos como antipirina, clorotetraciclina e norfloxacin. Fármacos como eritromicina, azitromicina e outros não alcançaram remoção de 50%, resultando em menor eficiência do processo UV para esses compostos. Fármacos como acetaminofen e azitromicina apresentaram taxa de remoção em torno de a 25% após 15 minutos de irradiação, mostrando a ineficiência do processo UV para a remoção desses produtos, o que ressalta a importância da atenção aos antibióticos macrolídeos nos processos de remoção de fármacos de efluentes de ETEs. Essa eficiência de remoção ocorreu em 15 minutos de reação, com dose UV de  $2768 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

Ao se associar à radiação UV com a solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em concentração inicial de  $7,8 \text{ mg.L}^{-1}$  e tempo de contato de 5 minutos (dose UV de  $923 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ), a eficiência do processo alcança 90% para 39 dos 41 produtos estudados, enquanto o tempo de degradação se acelera. Dois fármacos, cafeína e norfloxacin, têm a eficiência de remoção aumentada para 67% e 69% respectivamente. Os fármacos que apresentavam alta eficiência de remoção no processo UV, como o diclofenaco, não tem essa eficiência alterada ao se acrescentar o peróxido de hidrogênio, enquanto fármacos como acetaminofen, azitromicina e primidona tem a eficiência de remoção consideravelmente elevadas em um menor tempo de reação. Foi observado que os antibióticos macrolídeos requerem maior atenção no tratamento de efluentes por sua alta concentração nesse meio associada à baixa taxa de degradação obtida em geral (KIM et al., 2009).

Babuponnusami e Muthukumar (2011), estudaram a degradação do Fenol em solução aquosa (água ultrapura) utilizando os métodos Sono-Fenton e Sono-Foto-Fenton. O Fenol é um hidrocarboneto aromático encontrado em alimentos naturais e, fabricado sinteticamente, empregado em produção de madeira compensada, adesivos, construção, indústria automotiva, produção de fibras como nylon, resina epóxi, produtos farmacêuticos como pomadas, soluções nasais e auditivas,

desinfetantes, antissépticos e alguns produtos em spray, entre outros. O efluente das indústrias produtoras de tais compostos contém significativa quantidade de Fenol, que já foi encontrado em água potável para consumo humano (EPA, 2002). Esse fármaco tem efeito carcinogênico e mutagênico na vida humana e aquática e inibe a população bacteriológica no tratamento biológico de efluentes. O estudo pesquisou o efeito da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (500 - 1000  $\text{mg.L}^{-1}$ ), de  $\text{Fe}^{2+}$  (10 - 45  $\text{mg.L}^{-1}$ ), do pH inicial (2-10) e da concentração inicial do Fenol (100-500  $\text{mg.L}^{-1}$ ). Foi utilizada uma lâmpada UV de 250W, média pressão, com radiação entre 300 e 420 nm localizada acima do banho ultrassônico (tipo DUMAN-120, capacidade 4000 mL, frequência 34 kHz, potência 120W). A melhor taxa de degradação desse fármaco foi de 93,5%, com redução do COD de 84,6% para o processo Sono-Foto-Fenton, nas condições ótimas ( $\text{Fe}^{2+} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 700 \text{ mg.L}^{-1}$ ). O processo Sono-Fenton proporcionou redução de 72% no Fenol, com redução do COD de 61,9% ( $\text{Fe}^{2+} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 800 \text{ mg.L}^{-1}$ ). O pH ótimo para todos os processos foi igual a 3. A conclusão final foi que a associação do processo sonolítico e fotolítico proporcionou uma redução de 30 a 50% na concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e de 12,5% na concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empregados.

Pereira et al. (2011), estudaram a aplicação do reagente Fenton para desinfecção de esgotos, utilizando amostras coletadas na ETE da Ilha do Governador (ETIG), Rio de Janeiro, Brasil, em etapa anterior ao tratamento biológico, por lodos ativados. Os resultados mostraram eliminação total dos coliformes fecais presentes nas amostras, quando tratados com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em concentrações de 200 e 50  $\text{mg.L}^{-1}$  respectivamente.

Collivignarelli et al. (2017), pesquisaram a aplicação dos POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , Fenton e Fenton/UV para o tratamento de efluentes reais de indústria química, farmacêutica e de produção de detergentes. Os efluentes, caracterizados por elevada demanda química de oxigênio (DQO), mostraram-se significativamente heterogêneos, com suas características variando também com o tempo (momento de coleta), dependendo das atividades da produção em desenvolvimento. As condições ótimas determinadas para o POA Fenton/UV foram: razão  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:30$ ; potência aplicada = 125  $\text{W.L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}_{\text{inicial}} = 1/2$ ; tempo de reação = 240 min. Embora apresentando moderada eficiência no tratamento de efluentes com alta carga de poluentes (25% de remoção de COD), apresentaram bons resultados no tratamento de resíduos aquosos com elevado conteúdo de surfactantes, com remoção média de 70% de surfactantes não iônicos e 95% de surfactantes aniônicos, em condições ótimas de  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/4$ ;

razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}_{\text{inicial}} = 1$ ; e tempo de contato = 30 min. Os resultados do processo Fenton/UV foram comparáveis aos do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  em termos de remoção do COD com um tempo de reação de 240 minutos. A eficiência de remoção do COD pelo processo Fenton foi inferior a 25%, sugerindo que a matéria orgânica, presente em elevada concentração, causou um efeito inibitório no processo de regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$ , levando a uma acumulação do peróxido de hidrogênio.

### 3.5.3 Uso de POA para a Mineralização de Antibióticos e Resíduos de sua Produção

Bin & Madej (2012), estudaram a eficiência dos POA UV e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , comparando com a eficiência do POA  $\text{O}_3$ , na remoção de antibióticos (COD e COT) de efluentes brutos de indústria farmacêutica (unidade de produção de antibióticos). Os experimentos foram realizados à temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando um reator de 850 mL equipado com lâmpada UV de baixa pressão, comprimento de onda de 254 nm e potência 15 W. Os experimentos foram realizados em pH 3, 6, 8 e 10. Os autores concluíram que a fotólise direta não é efetiva, alcançando 29% de redução do COT em um tempo de 150 minutos em pH 10. A adição de 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30% em pH 8 elevou a taxa de remoção do COD para próximo de 96% em um tempo de reação de 100 minutos.

Homem (2011), investigou, na reação de Fenton, os efeitos do pH, da concentração inicial do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , da concentração inicial do  $\text{Fe}^{2+}$  e da temperatura na taxa de mineralização do antibiótico amoxicilina dissolvido em água ultrapura. Ensaio preliminares indicaram pH ótimo de 3,5 para a reação. Nessa condição, a amoxicilina, em concentração de  $450\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ , muito superior às concentrações encontradas no meio ambiente em geral, alcançou degradação total em 30 minutos de tratamento com concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 3,50 a  $4,28\text{ mg.L}^{-1}$ , concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 254 a  $350\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  e temperatura entre 20 e  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Contudo, foram detectados diversos compostos intermediários, tendo sido identificados apenas dois deles: ácido peniciloico da amoxicilina e ácido peniloico da amoxicilina. Ao se associar o processo Fenton com a radiação UV, o tempo de degradação total foi reduzido a 5 minutos, com concentrações menores de reagentes para a mesma concentração de amoxicilina ( $2,35\text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $95\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ ). Para essa concentração, o tempo de degradação empregando unicamente o processo Fenton foi de 90 minutos.

Marcelino (2014), estudou efluentes reais de indústria farmacêutica, oriundos da linha de produção de antibióticos. Levantou-se que a amoxicilina e a cefalexina correspondiam a mais de 87% dos princípios ativos utilizados na produção de antibióticos no período do estudo. No processo de amostragem (25 amostras coletadas a cada 4 horas), observou grande variabilidade na composição do efluente, característica inerente ao processo industrial. Conforme esperado, esses efluentes apresentaram elevada carga orgânica (COT da ordem de  $2300 \text{ mg.L}^{-1}$ ), com alta concentração dos antibióticos amoxicilina ( $125 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e cefalexina ( $21 \text{ mg.L}^{-1}$ ), muito acima dos valores encontrados em estações de tratamento de esgotos domésticos, da ordem de  $\text{ng.L}^{-1}$  (ANDREOZI, et al., 2004; HOMEM, 2011). Embora apresentando biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia, o teste de ecotoxicidade aguda indicou alta toxicidade do efluente após esses tratamentos. Foram realizados ensaios de degradação pelos processos de oxidação por oxigênio concentrado, ozonização, ozonização associada ao peróxido de hidrogênio, UV, reação de Fenton e Fenton/UV. O processo de oxidação por oxigênio concentrado mostrou-se ineficiente, com remoção de COT da ordem de 4%. A análise estatística indicou que o processo de ozonização nas condições de pH 9,6 poderiam alcançar até 46% de remoção de COT com consumo de  $1,44 \text{ g O}_3.\text{L}^{-1}\text{h}^{-1}$ . O antibiótico amoxicilina teve redução de 99% em pH 12, indicado pela absorvância no comprimento de onda de 340 nm, redução de 80% do teor de aromáticos e de 43% de COT em 20 minutos de reação. O processo Fenton apresentou remoções de DQO da ordem de 62%, similares em todas as condições de reagente testadas. A remoção do COT variou de 30% ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de Fe II e  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 54% ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de Fe II e  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A remoção da amoxicilina alcançou taxa de 45% por esse processo. Não foi possível estimar a remoção da cefalexina pela impossibilidade de identificar o pico correspondente no cromatograma, podendo esse antibiótico ter sido totalmente degradado nos experimentos. O processo Fenton/UV alcançou taxa de remoção da DQO de até 76% com nas condições  $\text{Fe}^{2+} = 500 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1500 \text{ mg.L}^{-1}$ , lâmpada UV de 80W e tempo de reação de 180 minutos. A remoção da amoxicilina alcançou taxa de 79% nessas condições e também não foi possível identificar o pico da cefalexina nesses ensaios. A fotólise empregando unicamente a radiação UV alcançou taxa de remoção em torno de 21% da DQO nesse mesmo tempo. O processo de coagulação Fenton empregando o Ferro III resultou em formação de complexos entre a amoxicilina e o ferro. Mesmo após os tratamentos com POA, o teste de ecotoxicidade aguda

empregando a bactéria *Aliivibrio Fischeri* indicou elevada toxicidade ainda, embora com redução quando comparada aos tratamentos apenas biológicos. Como recomendação, é sugerido o emprego tratamentos biológicos seguidos de tratamento pelo processo Fenton/UV, que resultarão em melhores taxas de remoção de matéria orgânica e antibióticos.

Keen & Linden (2013), empregaram os processos de fotólise UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV para estudar a degradação dos antibióticos eritromicina (ERM), doxiciclina (DCL), clindamicina (CLM), penicillina-G (PCG), ciprofloxacina (CPF) e trimetoprima (TMP), comumente presentes em efluentes de estações de tratamento de esgotos em concentrações da ordem de µg.L<sup>-1</sup>. Analisaram também a atividade antibacteriana dos subprodutos de transformação desses antibióticos. Os estudos foram conduzidos utilizando soluções em água ultrapura e também em soluções de efluentes secundários de ETEs convencionais, tratados por lodo ativado. As amostras foram coletadas antes do estágio de desinfecção e filtradas em dispositivos de nylon de 0,2 µm. As concentrações de antibióticos utilizadas no experimento variaram de 0,68 a 1,72 µM, cerca de 100 vezes o limite de detecção os instrumentos utilizados. Foram utilizadas lâmpadas UV de vapor de mercúrio de baixa pressão (LP-UV: 15 W com espectro monocromático em  $\lambda = 253,7$  nm) e de média pressão (MP-UV: 1 kW com espectro policromático acima de  $\lambda = 200$  nm). Os resultados indicaram que, quando dissolvidos em água ultrapura, nenhum dos antibióticos estudados mantém atividade antibacteriana após o tratamento. Quando dissolvidos em efluentes reais, os antibióticos eritromicina e doxiciclina produziram compostos que mantêm atividade antibacteriana do antibiótico original. Essa situação ocorreu apenas nos experimentos que empregaram lâmpada UV de baixa pressão ( $\lambda = 254,7$  nm). Concluiu que essa atividade remanescente surge não em virtude de reações do antibiótico com os radicais hidroxila (situação em água ultrapura), mas de reações intermediárias complexas entre os antibióticos e os compostos presentes no efluente sob ação dos radicais hidroxila e radiação UV. Considerando que esses compostos ativos remanescentes não surgem quando se emprega lâmpada UV de baixa pressão, supõe-se que a alta energia associada com os comprimentos de onda entre 200 e 240 nm induz a quebra de ligações químicas mais fortes de moléculas orgânicas maiores, causando fragmentação destas em moléculas menores e criando radicais nesse processo. Esses radicais podem reagir com compostos intermediários bioativos dos

antibióticos e os incorporando em sua estrutura. Esses resultados ressaltam a importância de se estudar a mineralização de antibióticos por processos oxidativos avançados não só em condições de laboratório (matriz de água ultrapura), mas também em matrizes que representam as condições reais do problema (matriz de efluentes reais). Em todos os experimentos, o tratamento com  $1000 \text{ mJ.cm}^{-2}$  resultou em transformação do antibiótico original e dos subprodutos de forma que nenhuma atividade bactericida permaneceu no meio tratado. Contudo, a taxa de degradação dos compostos estudados variou significativamente considerando tanto o composto quanto o tratamento empregado.

Sacamoto (2014), estudou a degradação do antibiótico amoxicilina pelos processos Fenton e Fenton/UV, incluindo a análise da toxicidade do efluente gerado, utilizando o bioindicador *Daphnia similis*. Os resultados indicaram que, no processo Fenton/UV (lâmpada UV de 95W com dose de  $3581,37 \text{ mW.s.cm}^{-2}$ ) com dosagem ótima de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de íons Ferro II e de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio, após 10 minutos de reação ocorreu redução de 83,2% do COT e degradação total do antibiótico, apresentando imobilização em torno de 22% do bioindicador *Daphnia similis*. No tratamento com Fenton ocorreu também degradação total do antibiótico indicado pela ausência de vestígio do pico referente à amoxicilina nos cromatogramas após 10 minutos de reação. Contudo, a remoção máxima de COT foi de 34,1% após 2 horas ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), indicando baixa mineralização do antibiótico nesse processo.

Borowska et al. (2015), investigaram a degradação do antibiótico sulfametoxazolato (SMX) utilizando radiação ultravioleta policromática em pH 4,8 e incluindo a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esse antibiótico de amplo espectro é muito utilizado tanto no âmbito humano quanto na medicina veterinária, não sendo removido completamente em tratamentos biológicos de ETEs, nem seu principal metabólito, o N4-acetilsulfametoxadol. A concentração inicial de SMX empregada nesse estudo foi de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $3,95 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), dissolvido em água ultrapura. O peróxido de hidrogênio foi aplicado nas concentrações ( $10 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ ). A radiação UV policromática foi provida por lâmpada UV de média pressão, 400 Watts (mas operada a 200 Watts), com espectro de emissão de 255 a 579 nm, e a uma temperatura de  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . O percurso máximo da radiação UV na solução foi de 10 mm. Os resultados mostraram que a aplicação de apenas peróxido resultou em degradação máxima do SMX de 7% em 15 minutos, com dose de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ .

A aplicação da radiação UV somente, resultou em degradação de 97% em 10 minutos de reação e degradação completa (abaixo do limite de detecção) em 20 minutos de reação. A associação de radiação UV com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em concentração de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  resultou em degradação completa (abaixo do limite de detecção) em 15 minutos de reação. Utilizando-se concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  alcançou-se degradação completa em 10 minutos de reação. Concentrações maiores de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$  e  $10 \text{ g.L}^{-1}$ ) resultaram em menor degradação em tempos equivalentes nos ensaios com concentrações menores, isto é, 93% em 15 minutos de reação, com dose de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  e remoção de 71% em 15 minutos de tratamento com dose de  $10 \text{ g.L}^{-1}$ . Esses resultados indicam a ocorrência de sequestro de radicais hidroxila quando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é maior que  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . A eficiência desses métodos para a mineralização do SMX foi estimada através da medida de redução do Carbono Orgânico Total (COT). A maior razão de redução da ordem de 80%, foi encontrada nos ensaios utilizando UV com adição de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em um tempo de 30 minutos de reação. Constatou-se também a formação de diversos subprodutos da fotodegradação do SMX, mas nem todos os sinais detectados na análise puderam ser identificados, indicando uma mistura de compostos com propriedades físicas similares. Assumiu-se que o principal potencial produto de degradação é o N-(4-aminophenil) sulfonilacetamida, mas essa hipótese deveria ser confirmada por uma espectrometria de massa.

Santos et al. (2015), estudaram a degradação do antibiótico norfloxacin em concentração de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  dissolvido em matriz de água ultrapura empregando os POA Fenton, UV e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Os experimentos com UV e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  foram desenvolvidos em pH 7 e tempo de até 400 minutos. Os experimentos com Fenton foram desenvolvidos em pH 3, à temperatura ambiente, realizados em triplicata com tempo de 200 minutos cada. O processo UV resultou em taxa remoção do antibiótico de 50% após 60 minutos de reação, e de 85% após 7 horas de reação. Embora apresentando elevada taxa final de remoção, esse processo não foi recomendado pelo elevado tempo de reação demandado. Foi observada também uma taxa de mineralização de 2%, indicando a formação de produtos recalcitrantes, cujos efeitos tóxicos podem ter maior impacto no ambiente que o próprio fármaco original. O tratamento com peróxido de hidrogênio foi desenvolvido em seis diferentes concentrações, variando de 0,7 a  $4,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ . A concentração ótima encontrada foi de  $2,1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A partir desse valor, não foi encontrada elevação significativa

do tempo de reação. Utilizando-se essa concentração ótima, o experimento foi repetido em pH de 2, 3, 5 e 10, encontrando-se degradabilidade mais rápida em pH entre 2 e 3, alcançando 100% em 100 minutos de reação. A oxidação pelo processo Fenton testou 14 combinações de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , resultando em taxa de mineralização ótima de 59%, alcançando 50% em tempo de reação de 60 minutos, com uma relação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de 5,64/0,8. Os autores concluíram que o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , nas condições ótimas determinadas, é o mais recomendado para a mineralização da norfloxacin, alcançando remoção de 100%. O processo UV demanda tempo de reação impraticável e o processo Fenton alcança taxa de remoção de 60%, gerando resíduo que exige tratamento posterior para sua remoção.

Puddoo et al. (2017), empregaram o processo Fenton para estudar a degradação do antibiótico ceftriaxona dissolvida em matriz de efluente de ETE na Malásia. Esse efluente apresentou DQO de  $944 \text{ mg.L}^{-1}$  e sólidos suspensos totais (SST) de  $280 \text{ mg.L}^{-1}$ . O estudo testou temperaturas de 37, 42, 47 e 50 graus centígrados e valores de pH de 2,6; 5,2; 6,1 e 10. A ceftriaxona foi diluída no efluente a uma concentração de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ . As concentrações molares do reagente Fenton foram de 0,10; 0,20; 0,30; 0,35 e 0,40 M. As razões molares testadas entre os íons de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foram 1:2, 1:4, 1:8 e 1:10. Os resultados mostraram que as condições ótimas para a redução máxima da DQO, de magnitude 84,6% em 30 minutos de reação, ocorreram em pH = 2,6, 0,4 M do reagente Fenton e razão  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:8. A maior redução dos Sólidos Dissolvidos Totais (SST) foi de 93% na razão  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:2 com concentração de 0,4 M do reagente Fenton. Contudo, foram identificados apenas 40% dos compostos orgânicos formados mostrando a formação de produtos intermediários da reação.

Papadosifou et al. (2017), estudaram a remoção da ceftriaxona em condições de laboratório (dissolvida em água ultrapura), utilizando três processos baseados em radiação ultravioleta de baixa pressão (11 Watts,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ), fotólise UV direta,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e Persulfato/UV ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Foram testadas seis soluções com concentrações diferentes do antibiótico (0,45; 1,90; 4,95; 10,16 e  $22,70 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ), com pH = 7. Nos ensaios com peróxido associado ao persulfato, a concentração inicial da ceftriaxona foi  $22 \mu\text{mol.L}^{-1}$  e as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  variaram de 0,05 a  $10,16 \text{ mmol.L}^{-1}$ . A fotólise direta resultou em degradação de 29 a 95% da ceftriaxona em um tempo de 120 minutos, independente da concentração inicial do antibiótico,



embora o Carbono Orgânico Total (COT) tenha se mantido praticamente constante (não se alterou), indicando que esse processo acarretou a formação de produtos de transformação que são estáveis sob irradiação UV.

A associação da fotólise direta com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultou em significativa redução do tempo de degradação do antibiótico. A redução do COT alcançou 20%, indicando que subprodutos de transformação se mantêm presentes na solução.

A associação da fotólise direta com a adição de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  resultou em redução do tempo de degradação do antibiótico similar à adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  enquanto a redução do COT foi significativamente incrementada, alcançando 90% em concentrações do persulfato de 5 a 10  $\text{mM.L}^{-1}$ , indicando que subprodutos de transformação se mantêm presentes na solução.

Cholcheh et al. (2017), avaliou a eficiência do POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZnO}$  na remoção da ceftriaxona em solução aquosa, a uma concentração de 5 a 15  $\text{mg.L}^{-1}$ . Nesse estudo, alcançou-se taxa de remoção da ceftriaxona da ordem de 92% em 90 minutos de reação e na razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZnO}$  de 1,5.

Khorsandi et al. (2019), investigaram a performance dos POA UV e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  na degradação e mineralização da ceftriaxona dissolvida em água ultrapura, em concentrações de 5, 10 e 20  $\text{mg.L}^{-1}$ . A radiação ultravioleta em 254 nm foi provida por lâmpada de baixa pressão de 9W. O peróxido de hidrogênio foi empregado em concentrações de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100  $\text{mg.L}^{-1}$  e a ceftriaxona foi empregada em concentrações de 5, 10 e 20  $\text{mg.L}^{-1}$ . O tempo total de reação foi de 120 minutos. A taxa de remoção do antibiótico após 120 minutos, no ensaio  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , na concentração de 10  $\text{mg.L}^{-1}$  do oxidante, alcançou 100% em pH 5. O desvio padrão dos resultados ficou abaixo de 3% em todos os experimentos. No ensaio com UV somente, a taxa de degradação da ceftriaxona alcançou 61% após 120 minutos, enquanto no ensaio com  $\text{H}_2\text{O}_2$  somente, a remoção ficou em torno de 4%, com utilização dos mesmos 10  $\text{mg.L}^{-1}$  do oxidante. A taxa de mineralização (remoção do COT), contudo, foi de 58% no POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e permaneceu em torno de 28% no POA UV após 120 minutos de reação.

Westerhoff et al. (2005) testou a remoção de 62 diferentes fármacos e produtos de higiene pessoal com concentrações entre 10 e 250  $\text{ng.L}^{-1}$ , em matriz de água potável. O processo de coagulação convencional (sulfato de alumínio) alcançou taxas de remoção, entre outros, de 0% (cafeína, atrazina), 33% (eritromicina) até 72% (benzopireno). Homem (2011) estudou, pelo processo Fenton/UV, a degradação do

antibiótico amoxicilina dissolvido em três matrizes (água destilada, água residual simulada e efluente de Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), encontrando taxas de degradação de 100% e taxa de mineralização variando de 58,4 a 85,0% (Tabela 4).

Tabela 4 – Exemplos de degradação e mineralização, pelo processo Fenton/UV, do antibiótico amoxicilina dissolvido em diferentes matrizes.

Matriz	Diluição mg.L <sup>-1</sup>	Relação H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	Tempo de reação (min)	Taxa de degradação (%)	Taxa de mineralização (%)
água destilada	104	20	50 min	100	58,4
água residual simulada	500	50	30 min	100	71,0
Efluente de de ETAR*	420	68 mg.L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 11,2 mg.L <sup>-1</sup> Fe	10 min	100	85,0

\* Estação de Tratamento de Águas Residuais

Fonte: Adaptado de Homem, 2012

Encontra-se na literatura, grande variação nas condições de ensaio de um mesmo POA. Um mesmo processo, convencional ou POA, resulta em taxas de remoção diferentes para diferentes fármacos (Tabela 5). Nesse contexto, cada processo tem suas vantagens e desafios (Quadro 4). Também a taxa de degradação de fármacos por POA em matriz de água ultrapura é, em geral, diferente daquela encontrada quando o fármaco está dissolvido em efluente real, podendo ser maior ou menor, tornando de grande importância o estudo de degradação em matrizes de efluentes de ETEs para se avaliar a eficiência do POA em condições reais de operação (AHMED et al., 2017).

Tabela 5 – Exemplos de taxa de remoção de alguns fármacos por tratamento convencional com Lodo Ativado

Fármaco	Concentração no efluente (ng.L <sup>-1</sup> )	Taxa de degradação (%)
Ibuprofen	370 a 600	65 a 90
Diclofenaco	60 a 810	69 a 75
Ácido clofíbrico	120 a 360	32 a 51
Benzafibrato	1100 a 2200	83
Naproxeno	270 a 610	45 a 66
Ketoprofeno	20 a 380	69
Gemfibrizil	310 a 400	46 a 69
Carmazepina	300 a 2100	7

Fonte: adaptado de Petrovic et al. (2003).

Quadro 4 – Algumas vantagens e desafios de diferentes tecnologias na remoção de Contaminantes Emergentes (CE)

<b>Processo</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desafios</b>
Carvão ativado	<p>Remoção de ampla variedade de CE de efluentes reais</p> <p>Remoção de produtos residuais de oxidação e desinfecção</p> <p>Não gera subprodutos tóxicos</p>	<p>Custo de operação e manutenção relativamente alto</p> <p>Regeneração e/ou disposição de resíduos</p> <p>Processamento do resíduo pode aumentar o custo em 50 a 60%</p>
Lodo ativado	<p>Custo de capital e de operação menores que dos POA</p> <p>Menor impacto ambiental que a cloração</p>	<p>Baixa eficiência na remoção de fármacos e beta-bloqueadores</p> <p>Elevada quantidade de lama contendo CE</p> <p>Não apropriado quando os níveis de Carbono Orgânico Dissolvido são maiores que 4000 mg.L<sup>-1</sup></p>
Ozonização	<p>Forte afinidade com os CE em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></p> <p>Favorece a desinfecção e esterilização</p>	<p>Consumo de energia elevado</p> <p>Formação de subprodutos de oxidação</p> <p>Interferência do sequestro de radicais na reação</p>
POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<p>Maior remoção de contaminantes emergentes como EDCs, fármacos, PCPs e pesticidas</p> <p>Rapidez na degradação</p>	<p>Custo elevado de energia, operação e manutenção</p> <p>Formação de subprodutos tóxicos</p> <p>Interferência do sequestro de radicais na reação</p>
POA Fenton	<p>Elevada taxa de degradação e mineralização dos CE</p>	<p>Redução do radical hidroxila devido ao sequestro deste em presença de ions cloreto e/ou sulfato</p>

Fonte: Adaptado de AHMED et al. (2017).

### 3.6 O USO DE POA NA REMOÇÃO DE MICROCONTAMINANTES AMBIENTAIS

Os experimentos resumidos acima foram selecionados dentre os muitos recuperados da literatura. Os POA fotoquímicos (que empregam radiação UV), em geral alcançam taxas de remoção maiores.

Como pode ser constatado na ampla literatura abordando o uso de POA na remoção de microcontaminantes ambientais, a eficiência na remoção de moléculas orgânicas em meio aquoso apresenta grande variação, dependendo particularmente do microcontaminante estudado (estrutura molecular), de sua concentração no meio, do processo oxidativo empregado, da concentração dos oxidantes utilizados e do tempo de reação.

Outros fatores, como o pH, temperatura e turbidez da solução tem influência em alguns tratamentos, como no processo FENTON e processo UV. A presença de outros materiais orgânicos na solução também pode afetar a eficiência de remoção do microcontaminante, pois são também atacados pelos radicais hidroxila, tornando-se competidores na reação de oxidação do produto-alvo. Mesmo quando o mesmo POA é aplicado a diferentes fármacos, a taxa de eficiência de remoção tem ampla variação, dependendo da estrutura molecular de cada um deles.

Assim, a remoção de cada microcontaminante tem que ser estudada em particular para possibilitar a avaliação do processo mais eficiente e, identificado o processo, determinar as condições de ensaio que resultam em maior remoção produto em estudo. Essa remoção é uma etapa do processo. De importância similar é a avaliação do grau de mineralização alcançado e a identificação dos eventuais subprodutos de reação resultantes. Em muitos casos, esses subprodutos são mais tóxicos à vida aquática que o próprio produto que está sendo removido. O desenvolvimento de estudos em escala piloto torna-se, então, uma etapa necessária ao desenvolvimento de soluções que possam ser efetivamente implementadas como tratamento terciário em Estações de Tratamento de Esgotos e, eventualmente, em Estações de Tratamento de Água, quando assim for necessário.

O estudo da degradação de antibióticos vem tomando importância crescente nos últimos anos em decorrência do crescente consumo e do resultante aumento da resistência a antibióticos observada em nível global. A ceftriaxona é um dos antibióticos de terceira geração cujo consumo tem aumentado expressivamente nos últimos anos. Assim como outros antibióticos da classe das cefalosporinas, é

removida com baixa eficiência em tratamentos de efluentes convencionais. Comparativamente, os Processos Oxidativos Avançados têm obtido melhores resultados na degradação desse antibiótico.

Finalmente, estudos detalhados de viabilidade desses tratamentos em escala real são ainda necessários para que se alcance eficiência técnica a um custo aceitável para que esses processos possam ser incorporados como tratamentos terciários em ETEs e eventualmente em ETAs.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CEFTRIAXONA

O antibiótico ceftriaxona foi adquirido em distribuidora de produtos farmacêuticos, em forma de pó em ampola de 1 g, formulação comercial sob o nome de Rocefin, lote 1016160772176, fabricação em 02/2017, data de vencimento 04/2020. Foi armazenado em freezer, sob temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  após abertura da ampola.

A caracterização inicial do antibiótico, em termos de determinação do limite de detecção, foi efetuada em ensaios de cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC (ETTRE & HORVATH, 1975) em equipamento LC-Shimadzu com detector de arranjo de diodos SPD-M20A e bombas LC-AD Shimadzu. A ceftriaxona sódica foi dissolvida em concentração inicial de  $12\text{ mg.L}^{-1}$  de COT e, a partir dessa solução, foram preparadas soluções com diluições de 12,0 - 9,0 - 6,0 - 2,4 - 1,2 - 0,6 e  $0,12\text{ mg.L}^{-1}$ .

Nesse ensaio, a fase móvel foi constituída por acetonitrila P.A. (Para Análise) e solução de acetato de amônio  $30\text{ mmol.L}^{-1}$ , com método de gradiente de eluição. Foi utilizado um fluxo de  $0,8\text{ mL.min}^{-1}$  em coluna Fenomenex Luna 00-G4252-EO C-18 100 Å, com dimensões  $250 \times 4,6\text{ mm}$  e  $5\text{ }\mu\text{m}$ . Essa fase móvel foi filtrada em membrana de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  (Millipore) e então injetada em volume de  $20\text{ }\mu\text{L}$  com tempo de corrida de 45 min. Os ensaios foram executados em temperatura ambiente de  $25^{\circ}\text{C}$  e a detecção foi feita em UV com comprimento de onda de 245 nm.

### 4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 4.2.1 Procedimento Geral dos Ensaios

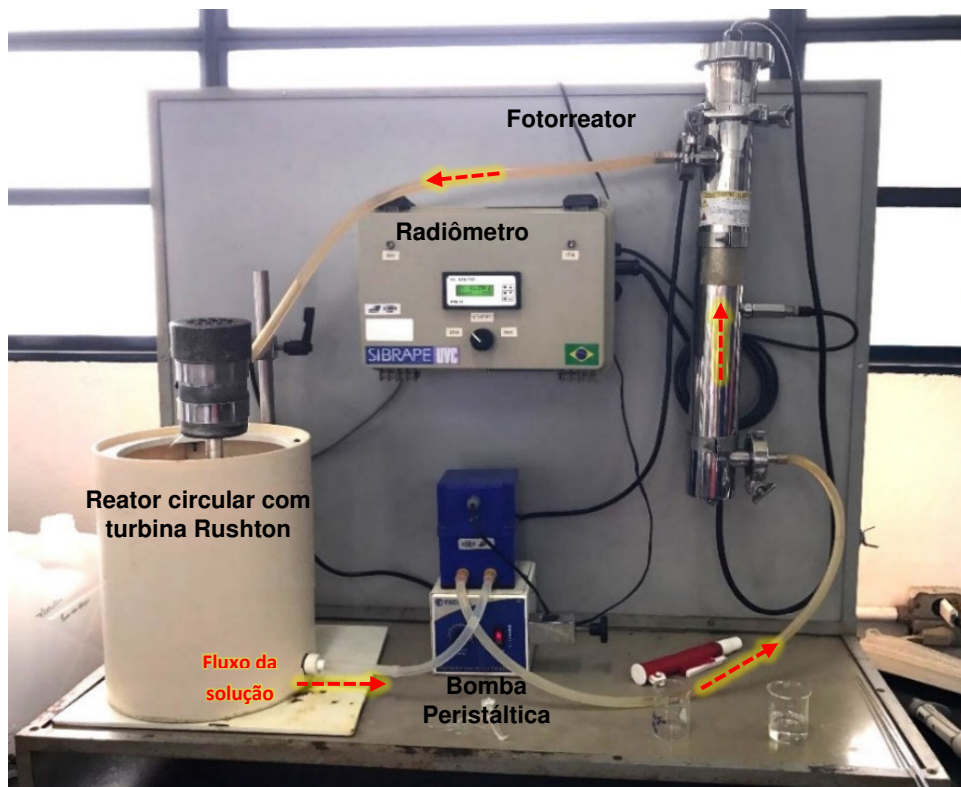
Foram preparados 8 litros de solução de ceftriaxona pura dissolvida em água MILLI-Q (ultrapura) em concentração de  $30\text{ mg.L}^{-1}$  (aproximadamente  $12\text{ mg.L}^{-1}$  de COT<sup>2</sup>).

---

<sup>2</sup> O antibiótico ceftriaxona ( $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_7\text{S}_3$ ) tem massa  $554\text{ g.mol}^{-1}$ , correspondendo a 216 g de carbono. Assim, 30 mg desse fármaco contém 11,7 mg de Carbono Orgânico Total, o que corresponde ao limite máximo da curva do COT.

Esta concentração foi utilizada em todos os ensaios deste trabalho. O aparato experimental (Figura 6) é equipado com bomba peristáltica e impelidor Rushton, que mantém a solução em recirculação contínua, com lâmpada UV de Hg de baixa pressão, 253,7 nm, marca Philips® PL-L, de 95 Watts (fotorreator). O reservatório desse sistema tem capacidade para 14 L. A solução foi mantida em agitação mecânica e em recirculação pelo fotorreator por 120 minutos, com vazão de 30 L.h<sup>-1</sup>. Quando aplicada, a radiação UV a 254 nm foi monitorada por radiômetro digital acoplado ao fotorreator (Figura 7).

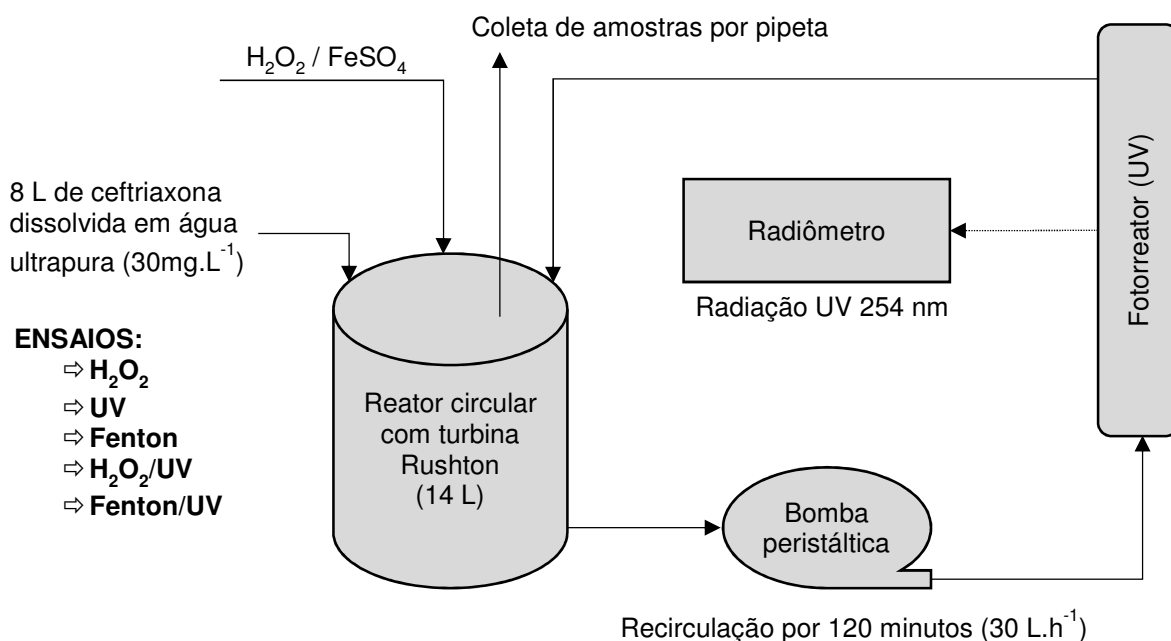
Figura 6 – Aparato Experimental composto por reator circular, bomba peristáltica, fotorreator com lâmpada UV de baixa pressão e radiômetro.



Fonte: O Autor, 2018.



Figura 7– Representação esquemática dos ensaios – adição de ceftriaxona,  $H_2O_2$ ,  $FeSO_4$ , recirculação da solução, medição da dose UV e coleta de amostras.



Obs: ensaios em duplicata

Coleta de 2 amostras para análise de COT e 1 amostra para análise de residual de  $H_2O_2$  nos tempos: 0 – 10 – 20 – 30 – 40 – 50 – 60 – 80 – 100 – 120 min.

Fonte: O Autor, 2019.

O Carbono Orgânico Total (COT) em cada amostra foi determinado pelo método NPOC (carbono orgânico não purgável) em aparelho de TOC Shimadzu.

O residual de peróxido de hidrogênio foi determinado por método espectrofotométrico, em equipamento Vis Hach DR3900 utilizando método do oxalato de titânio.

As medidas do pH foram efetuadas utilizando-se medidor de pH Analion digital e eletrodo de vidro combinado, calibrado com soluções tampão de pH 4 e pH 7.

A concentração residual do antibiótico e dos subprodutos de oxidação foram avaliados pelo método Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Foram coletadas amostras nos tempos de 0; 2; 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 80; 100 e 120 minutos, contados a partir do início da reação. A cada tempo foram coletadas e analisadas duas amostras, totalizando 24 coletas por ensaio. Os ensaios foram feitos em duplicata, totalizando 48 análises de determinação do COT. Para

determinação do residual de peróxido, foi coletada uma amostra adicional. Cada resultado de COT é, então, determinado pela média de 4 leituras (análises).

O cálculo da dose de radiação foi realizado por meio das Equações 19 e 20.

$$T_r = T_{rec} * \frac{V_{reator}}{V_{total}} \quad (19)$$

$$D_t = I * T_r \quad (20)$$

Onde:

$T_r$ :	tempo de contato com a radiação UV (segundos)
$T_{rec}$ :	tempo de recirculação (segundos)
$V_{reator}$ :	volume do fotorreator (litros)
$V_{total}$ :	volume do efluente sintético utilizado (litros)
$D_t$ :	dose total aplicada ( $mW.cm^{-2}$ )
$I$ :	Intensidade da radiação UV (mW)

O perfil de absorvidade da molécula de ceftriaxona foi determinado pelo ensaio de espectro de varredura ultravioleta visível, de 200 a 800 nm, em 3 concentrações diferentes (30, 15 e 1  $mg.L^{-1}$ ), utilizando-se um espectrofotômetro Varian, modelo Carry, equipado com cubeta de quartzo de 1cm de caminho óptico na solução do antibiótico. O espectro de varredura UV das amostras coletadas no decorrer do ensaio do POA  $H_2O_2/UV$  foi também determinado por esse método.

#### 4.2.2 POA Peróxido de Hidrogênio Associado à Radiação UV ( $H_2O_2/UV$ )

Neste ensaio, foram utilizadas cinco diluições de peróxido de hidrogênio a 130 volumes (35%  $m.v^{-1}$ ). As concentrações estudadas foram de 0, 10, 50, 70, 100 e 150  $mg.L^{-1}$  de  $H_2O_2$ , onde a concentração de zero  $mg.L^{-1}$  caracterizou o ensaio UV isoladamente. O início da reação é caracterizado pelo momento da adição de  $H_2O_2$ . Foram coletadas 2 amostras em cada um dos 12 intervalos do ensaio, em cada uma das 6 concentrações do oxidante estudadas e os ensaios foram realizados em duplicata, totalizando 288 análises de determinação do COT e 144 análises do residual de peróxido (Quadro 5). Foi realizado também ensaio com aplicação de

apenas o  $\text{H}_2\text{O}_2$  para verificar o efeito da oxidação convencional na degradação do antibiótico. Foi utilizada a dose de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  do oxidante para esse ensaio.

Quadro 5 – Matriz de ensaios do POA  $\text{H}_2\text{O}_2$  / UV.

		Tempo de Reação em cada Amostra (minutos)											
		0	2	5	10	20	30	40	50	60	80	100	120
Concentração do $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	10	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	50	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	70	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
	100	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
150	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	

Obs: coleta de duas amostras em cada ensaio, ensaios em duplicata.

Fonte: O Autor, 2019.

#### 4.2.3 POA Fenton

As concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizadas foram de 70, 100 e  $150 \text{ mg.L}^{-1}$ . A quantidade de sal de ferro ( $\text{FeSO}_4$ ), grau analítico, marca VETEC, foi calculada com base na dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e dissolvida diretamente na solução presente no reator circular. A relação  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  nos ensaios foi de 1:5. Na concentração de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  foi também testada a relação  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:10, com o objetivo de avaliar o efeito da redução da quantidade total de ferro utilizada e o consequente pós-tratamento para remoção do ferro residual, considerando o limite de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ , estabelecido no CONAMA 430/2011 e o Decreto 8468/1976. A agitação mecânica foi mantida permanentemente no decorrer de todo o ensaio. Para análise de COT, duas amostras de solução foram coletadas nos tempos de 0, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 e 120 minutos (Quadro 6). Foi adicionada solução  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  nessas amostras para eliminação do residual de peróxido de hidrogênio, com objetivo de bloquear a reação de oxidação. A cada tempo, uma terceira amostra de 10 mL foi retirada para análise do residual de peróxido de hidrogênio. Os experimentos foram realizados em duplicata, totalizando 192 análises de determinação do COT e 96 análises de residual de peróxido de hidrogênio. O desvio padrão e o coeficiente de variação foram também calculados. O pH foi monitorado no decorrer dos ensaios.

Quadro 6 – Matriz de ensaios do Fenton.

		Tempo de Reação em cada Amostra (minutos)											
		0	2	5	10	20	30	40	50	60	80	100	120
Concentração do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	70*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	100*	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	150*	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	150**	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
* relação Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1:5      ** relação Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1:10													

OBS: coleta de duas amostras em cada ensaio, ensaios em duplicata.

Fonte: O Autor, 2019.

#### 4.2.4 POA Fenton/UV

O procedimento experimental utilizado no POA Fenton/UV foi semelhante àquele utilizado no POA Fenton, acrescentando-se o dispositivo de irradiação UV no percurso da solução em recirculação (Figura 6). O fluxo contínuo de solução no dispositivo UV foi de 30 L h<sup>-1</sup>. As concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estudadas foram de 50, 70, 100 e 150 mg.L<sup>-1</sup>, a relação Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de 1:5 em todos os ensaios. O número de repetições, os tempos de coleta de amostras e o número de amostras analisadas a cada ensaio também foram os mesmos do ensaio com o POA Fenton, totalizando 192 análises de determinação do COT e 96 do residual de peróxido (Quadro 7).

Quadro 7 – Matriz de Ensaios do Fenton/UV.

		Tempo de Reação em cada Amostra (minutos)											
		0	2	5	10	20	30	40	50	60	80	100	120
Concentração do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	50	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	70	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	100	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	150	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Relação Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1:5 em todos os ensaios													

OBS: coleta de duas amostras em cada ensaio, ensaios em duplicata.

Fonte: O Autor, 2019.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos estão divididos em Curvas Analíticas, Resultados dos ensaios H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV, POA Fenton, POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e POA Fenton/UV. Os Apêndices apresentam o COT médio, o Residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> médio e respectivos desvios-padrão.

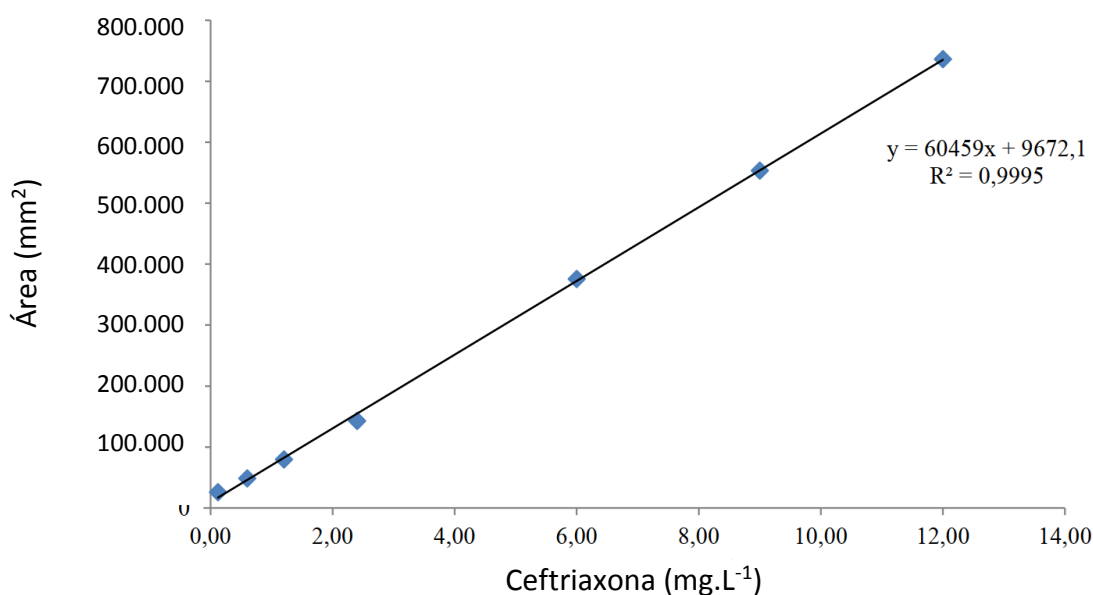
### 5.1 CURVAS ANALÍTICAS

Foram construídas curvas de calibração para análise cromatográfica da ceftriaxona e análise espectrofotométrica do peróxido de hidrogênio.

#### 5.1.1 Curva de Calibração para Análise da Ceftriaxona

A Figura 8 apresenta a curva padrão para quantificação da ceftriaxona e o resultante coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9995$ . O limite de detecção (LD) encontrado foi de 0,06 mg.L<sup>-1</sup>, com limite de quantificação (LQ) de 0,12 mg.L<sup>-1</sup>. A Tabela 6 mostra os resultados da regressão linear e a Tabela 7 resume o cálculo do grau de significância F, efetuado no software Microsoft Excel (versão 2016). O tempo de detenção da ceftriaxona na coluna foi de aproximadamente 2,5 minutos.

Figura 8 – Curva padrão para quantificação do antibiótico ceftriaxona.



Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 6 – Estatística da Regressão da curva padrão de quantificação da ceftriaxona

Estatística da Regressão	
R múltiplo	0,9997
R-Quadrado	0,9995
R-Quadrado Ajustado	0,9994
Erro Padrão	7063,9
Observações	7

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 7 – Resultados da Análise de Variância.

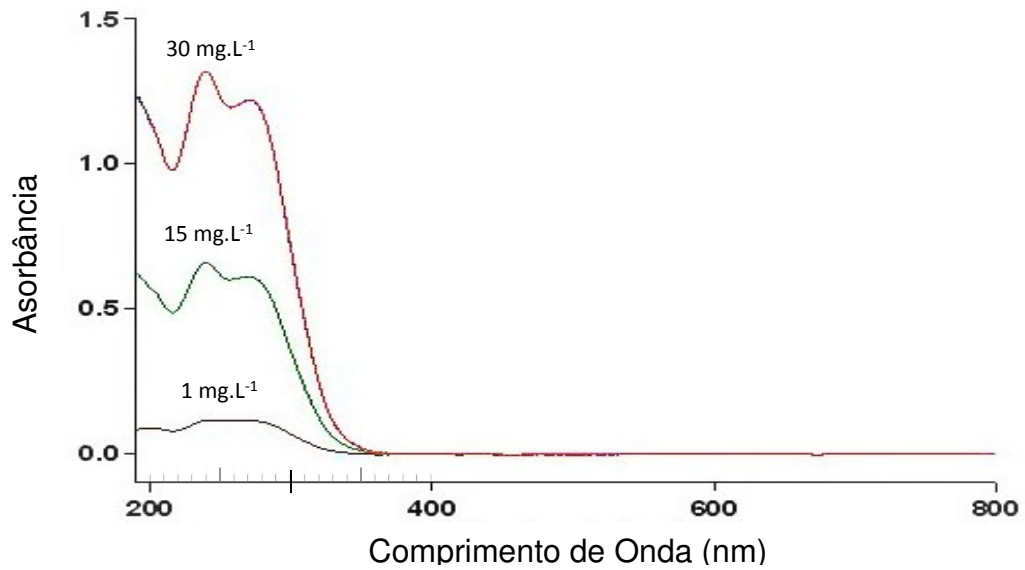
	Gl	SQ	M	F	F de significação
Regressão	1	4,69E+16	4,69E+16	9.408,752788	2,21E-05
Resíduo	5	249.495.276,4	49.899.055,28		
Total	6	4,70E+16			

Fonte: O Autor, 2019.

### 5.1.2 Espectro de Varredura Ultravioleta da Ceftriaxona

Foram realizados espectros de varredura na faixa de ultravioleta visível, em comprimentos de onda de 200 a 800 nm, em três concentrações diferentes de ceftriaxona. A Figura 9 apresenta esse perfil para soluções com concentração de 30, 15 e 1 mg.L<sup>-1</sup>. O espectro de varredura dessas soluções apresenta bandas de absorção na região UV entre 250 e 350 nm aproximadamente, decaindo com a concentração do antibiótico, mas mantendo o perfil de absorvidade.

Figura 9 – Perfil de Absortividade da molécula de ceftriaxona em concentrações de 30, 15 e 1 mg.L<sup>-1</sup>.

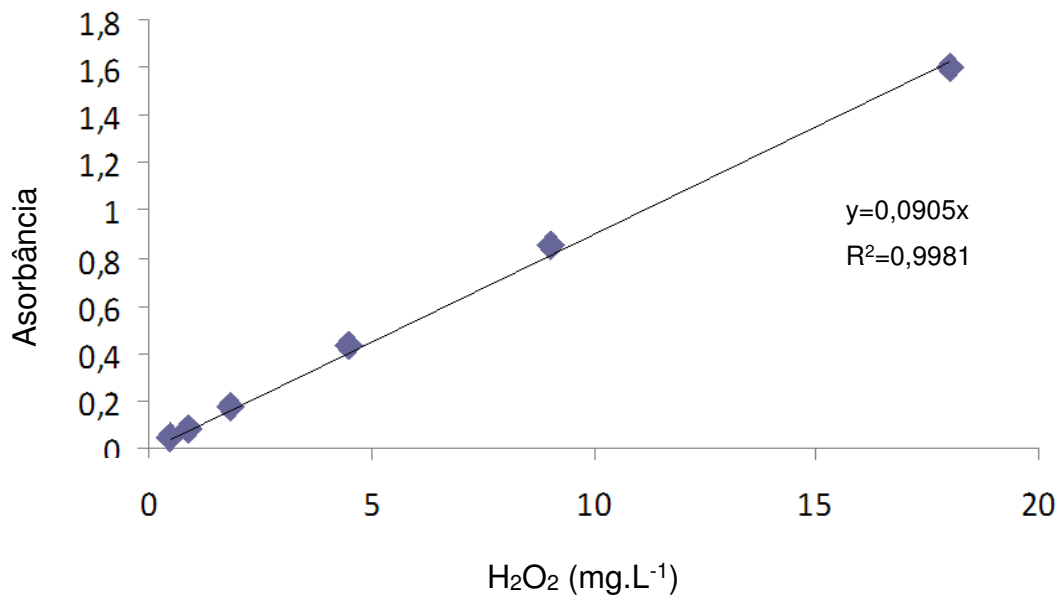


Fonte: O Autor, 2019.

### 5.1.3 Curva de Calibração para Análise de Peróxido de Hidrogênio

A curva de calibração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 10) apresentou linearidade, com elevado coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9981$ ).

Figura 10 – Curva de calibração para análise espectrofotométrica de peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



Fonte: O Autor, 2019.

## 5.2. Dose UV Aplicada

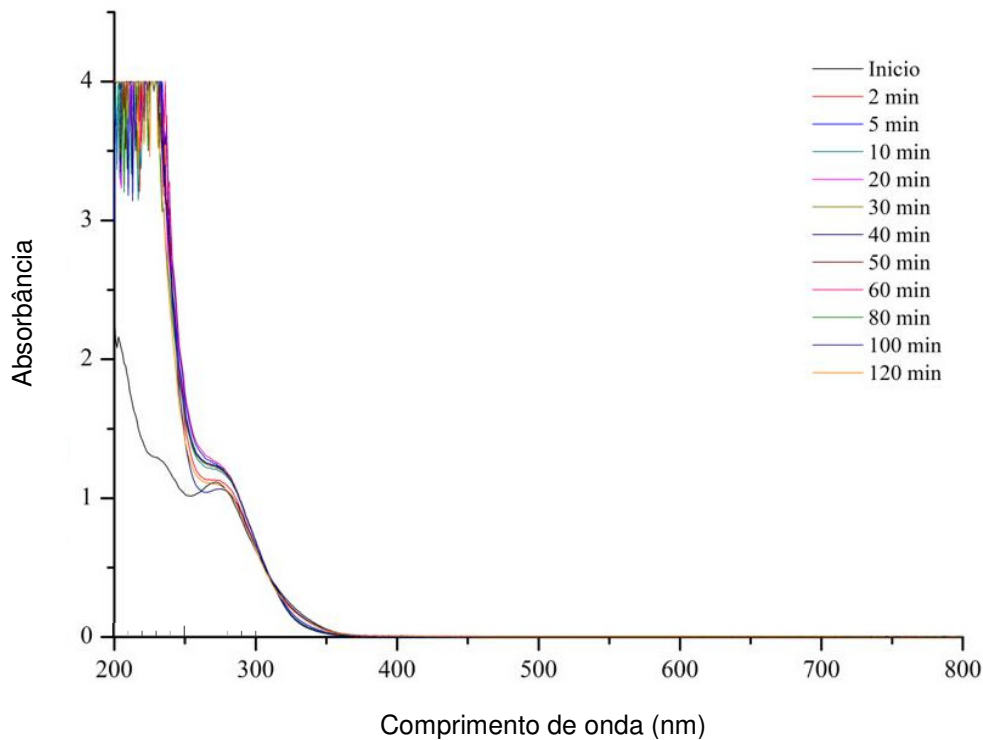
Considerando intensidade de radiação UV de  $6,122 \text{ mW.cm}^{-2}$ ; tempo de recirculação de 7200 s; o volume do reator UV de 650 mL e o volume total do efluente de 8 L, chega-se a uma dose total aplicada ( $D_t$ ) igual a  $3.581,4 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Essa mesma dose total foi também aplicada no POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e no POA Fenton/UV.

## 5.3 ENSAIO $\text{H}_2\text{O}_2$

### 5.3.1 Espectro de Varredura Ultravioleta

O espectro de varredura UV ensaio com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em concentração de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  é apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Espectro de varredura UV para ensaio com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em concentração de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$ .



Fonte: O Autor

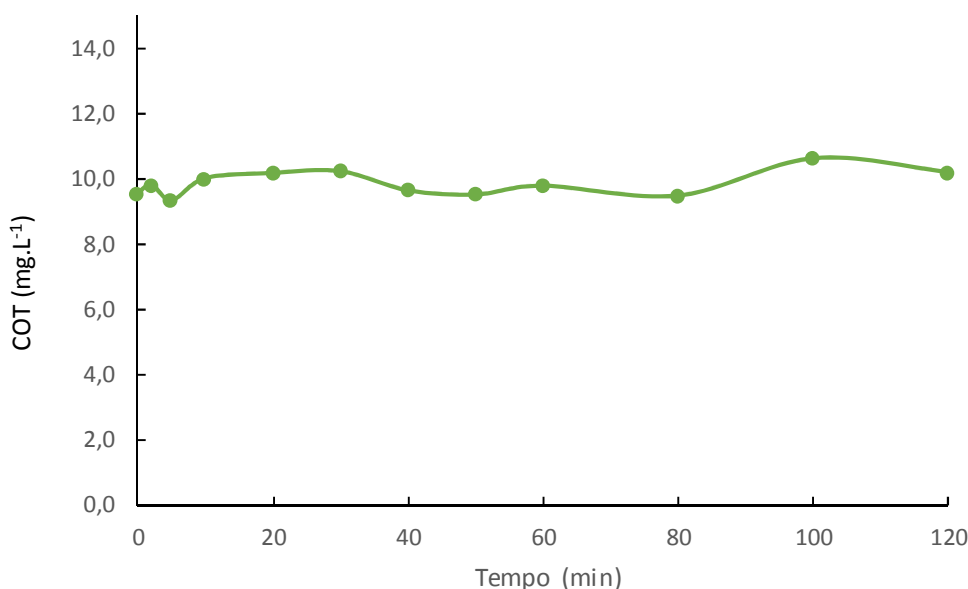


Observa-se uma redução rápida de reação no perfil de absorvância da solução na região entre 250 e 300 nm logo nos primeiros minutos de reação. Esse perfil desaparece, dando lugar a outra banda na região de entre 200 e 240 nm, indicando que as moléculas de ceftriaxona são totalmente degradadas na solução, considerando as limitações de detecção do equipamento.

### 5.3.2 Redução do Carbono Orgânico Total

A Figura 12 mostra a concentração do COT no ensaio com aplicação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os Apêndices apresentam o COT médio e os respectivos desvios-padrão no ensaio.

Figura 12 – Concentração do Carbono Orgânico Total (COT) no ensaio com aplicação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ .



Fonte: O Autor, 2019.

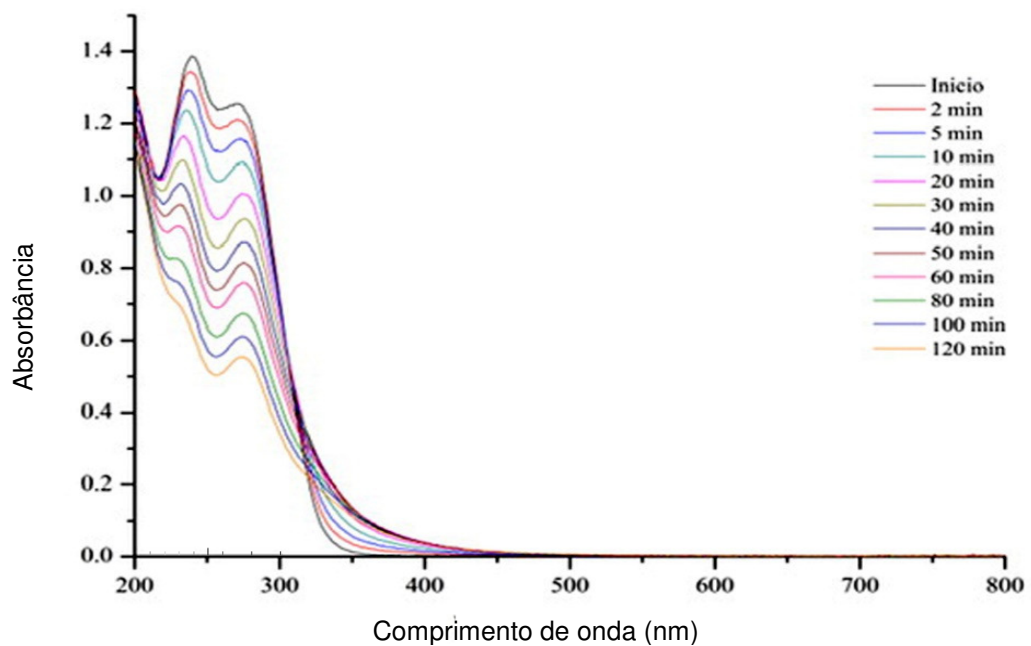
Observa-se que não há alteração significativa do COT no decorrer de todo o ensaio. O aumento encontrado, da ordem de 6,7% no tempo 120 minutos, pode ser atribuído à variação inerente ao processo (erro experimental). Esse resultado indica que, nas condições do ensaio, o peróxido de hidrogênio isoladamente não é eficaz para a mineralização da ceftriaxona, resultando na formação de subprodutos de reação que não foram identificados.

## 5.4 ENSAIO UV

### 5.4.1 Espectro de Varredura Ultravioleta

O espectro de varredura UV no ensaio com radiação ultravioleta é apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Espectro de varredura UV-Visível para ensaio com aplicação de radiação ultravioleta.

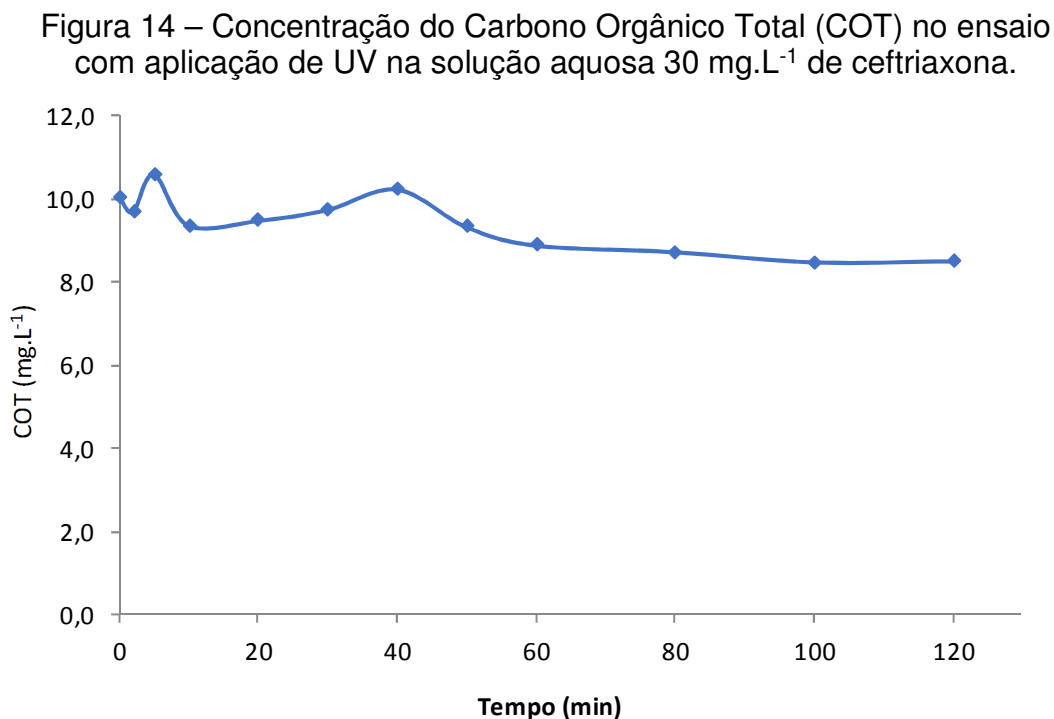


Fonte: O Autor, 2019.

Observa-se uma redução no perfil de absorbância da solução na região de 250 a 300 nm, de aproximadamente 1,4 para aproximadamente 0,50, indicando que ocorre degradação das moléculas de ceftriaxona da ordem de 64% na concentração e tempos estudados.

#### 5.4.2 Redução do Carbono Orgânico Total

A Figura 14 apresenta os resultados das concentrações de Carbono Orgânico Total em função do tempo no ensaio com aplicação apenas da radiação ultravioleta.



Fonte: O Autor, 2019.

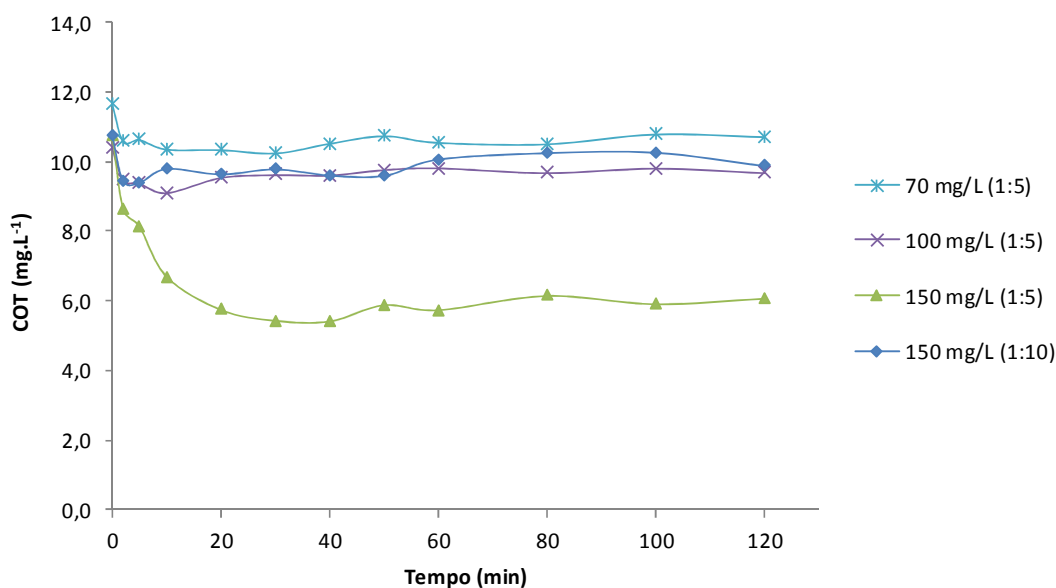
Observou-se uma redução de 15,5% do Carbono Orgânico Total da solução após 120 minutos de tratamento. O pH médio nesse ensaio foi de 5,19. Esse resultado indica que o ensaio UV é pouco eficiente na mineralização da ceftriaxona nas condições do experimento. A molécula pode se degradar, gerando outros compostos orgânicos não identificados.

### 5.5 POA FENTON

#### 5.5.1 Redução do Carbono Orgânico Total

A Figura 15 e a Tabela 8 apresentam a variação do COT na solução, em cada concentração do oxidante, no decorrer desse ensaio.

Figura 15 – Concentração do Carbono Orgânico Total (COT) no decorrer do ensaio com o POA Fenton em cada concentração do oxidante.



Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 8 – Taxa de mineralização da ceftriaxona no POA Fenton em cada concentração do oxidante.

Concentração H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Mineralização (%)
70	8,0
100	6,8
150*	43,6
150**	8,1

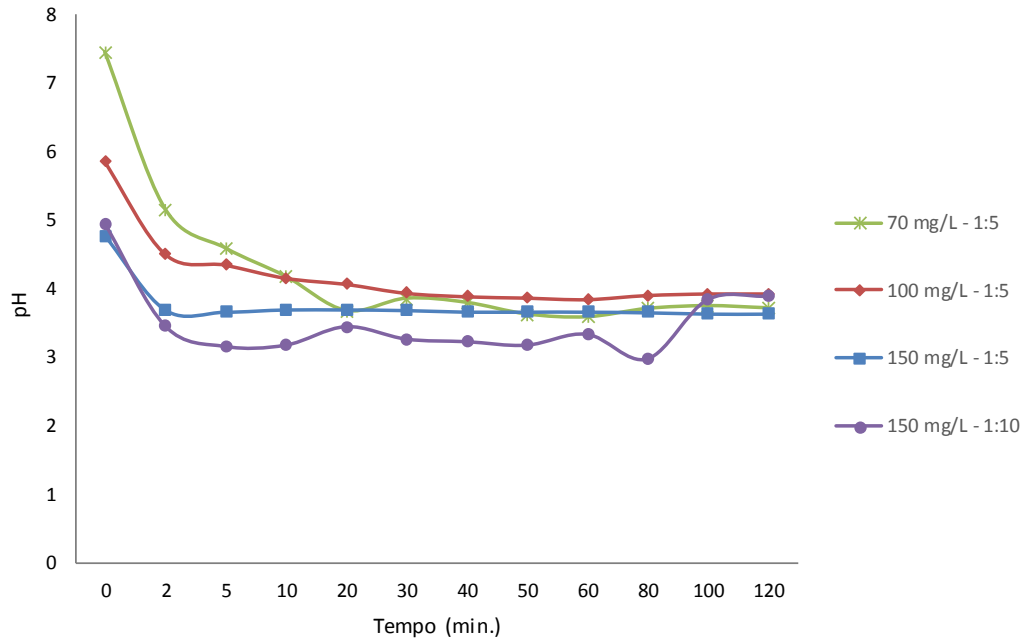
\* Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:5      \*\* Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:10

Fonte: O Autor, 2019.

Nos ensaios com o POA Fenton, a taxa máxima de mineralização alcançada foi de 43,6% na concentração de 150 mg.L<sup>-1</sup> e relação Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:5, em um tempo de contato de 30 minutos, permanecendo estável a partir desse tempo. Nas concentrações de 100 e 70 mg.L<sup>-1</sup> e relação Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:5, e na concentração de 150 mg.L<sup>-1</sup> com relação relação Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:10, a taxa de mineralização permaneceu entre de 6,8 a 8,1%. O pH médio foi de 3,93. Observou-se que, no tempo zero, o pH é um pouco maior em todos os ensaios (entre 4,95 e 7,45), diminuindo e permanecendo praticamente constante (em torno de 3,7) entre os tempos de 20 min

e 120 min em todos os ensaios. O pH médio é menor nos ensaios com maior concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (Figura 16). A degradação alcançou 100%.

Figura 16 – Variação do pH no decorrer dos ensaios Fenton nas quatro concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e relações  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:5 e 1:10 .

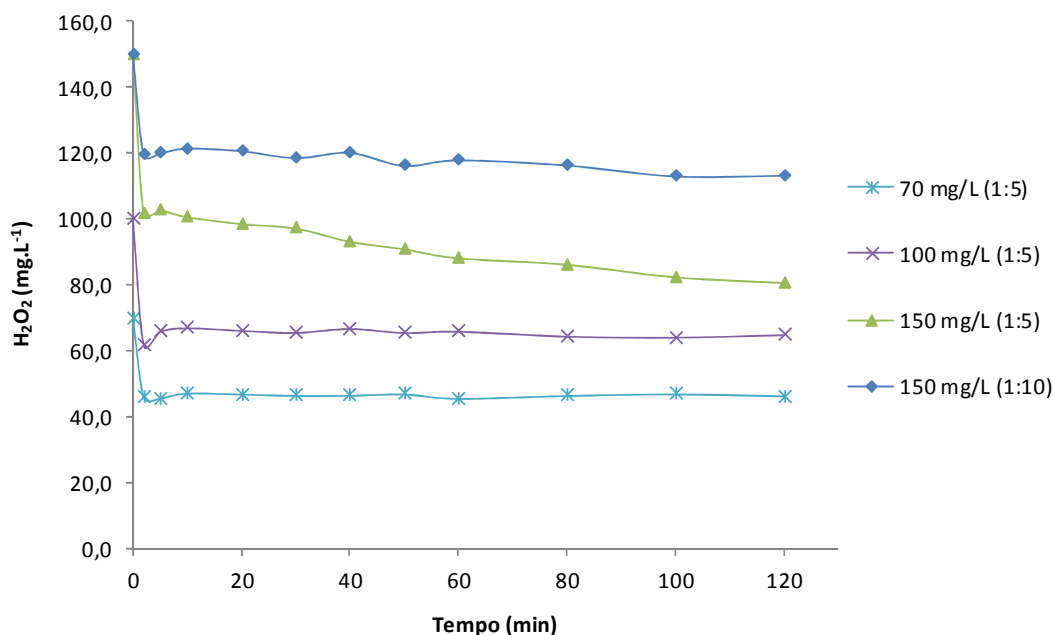


Fonte: O Autor, 2019.

### 5.5.2 Redução da Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$

A Figura 17 apresenta a redução da concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  para cada concentração do oxidante no decorrer do ensaio.

Figura 17 – Concentração residual de peróxido de hidrogênio em função do tempo nos ensaios de oxidação Fenton nas diversas concentrações de oxidante.



Fonte: O Autor, 2019.

Observou-se que o residual de peróxido de hidrogênio diminui de forma proporcional em todas as concentrações iniciais do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, indicando que o reagente não tem consumo expressivo em nenhuma delas, ocorrendo redução similar, entre 35% e 46% em todas, exceto no ensaio com proporção Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:10, onde o percentual de redução foi de 24,5%. O residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para cada concentração inicial do Peróxido e a respectiva redução percentual é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Concentração inicial, final, redução e percentual de redução do peróxido de hidrogênio no POA Fenton em cada concentração do oxidante.

Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	Concentração Final (mg.L <sup>-1</sup> )	Redução na Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Percentual de redução (%)	Percentual residual (%)
70	46,2	23,8	34,0	66,0
100	64,7	35,3	35,3	64,7
150*	80,6	69,4	46,3	53,7
150**	113,1	36,9	24,5	75,4

\* Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:5

\*\* Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:10

Fonte: O Autor, 2019

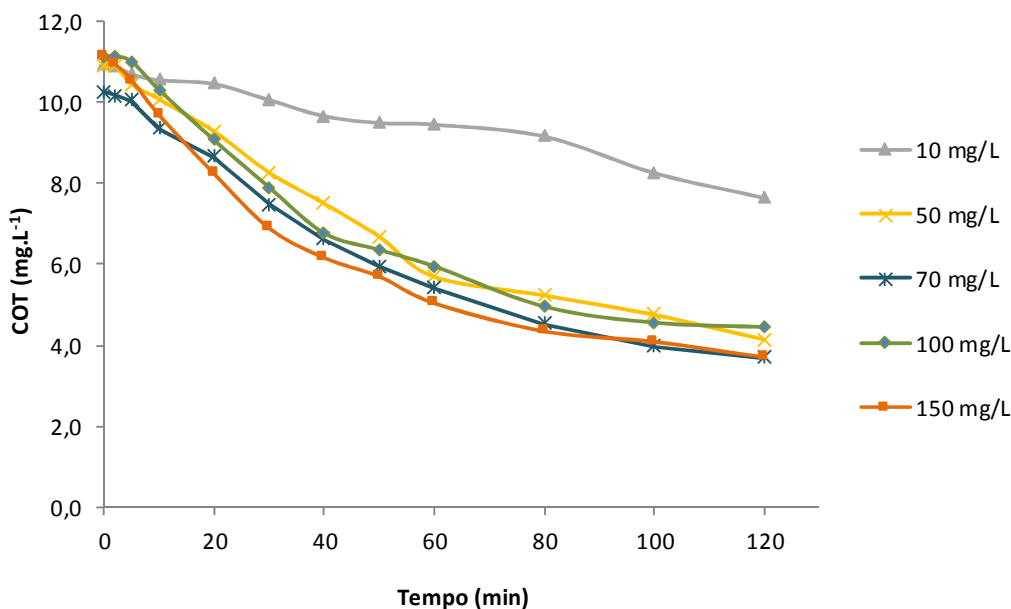
O residual elevado de peróxido pode provocar ação sequestrante do radical  $\bullet\text{OH}$ , resultando em um baixo percentual de mineralização nesse POA.

## 5.6 POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

### 5.6.1 Redução do Carbono Orgânico Total

A Figura 18 apresenta as concentrações do COT ao longo dos ensaios com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  em concentrações de 10, 50, 70, 100 e 150  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em soluções de 30  $\text{mg.L}^{-1}$  de ceftriaxona e a Figura 19 mostra o valor do COT da solução inicial e da solução após 120 minutos de tratamento por esse processo e as respectivas taxas de redução na concentração.

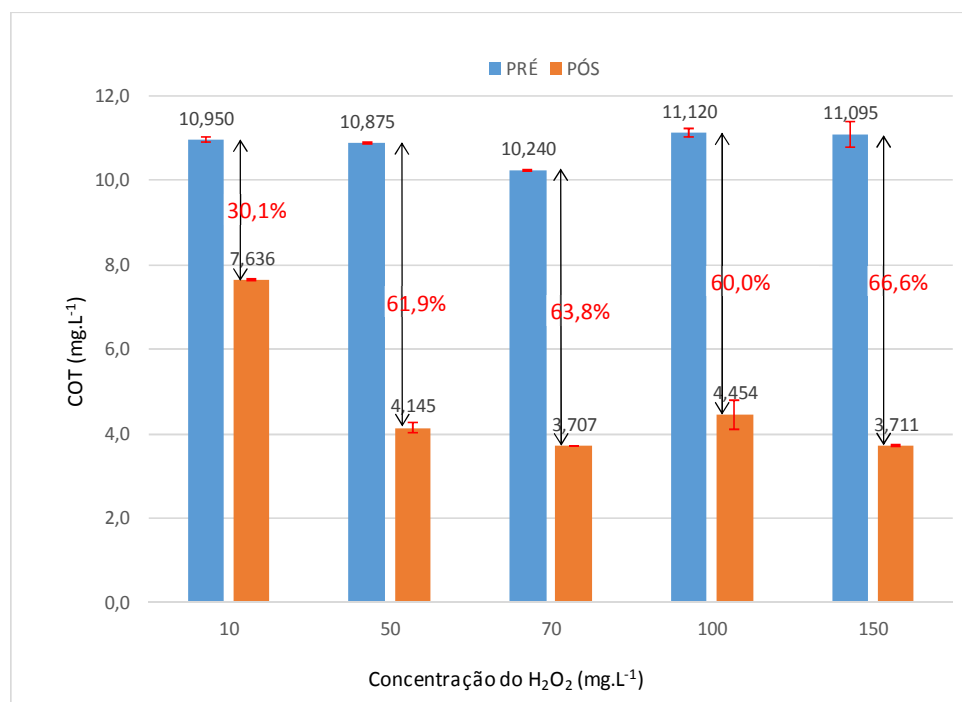
Figura 18 – Concentração de Carbono Orgânico Total em função do tempo nos ensaios de oxidação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  em cinco concentrações de oxidante.



Fonte: O Autor, 2019.

Com exceção da concentração de 100  $\text{mg.L}^{-1}$ , as demais concentrações mostram tendência de redução do COT ainda no tempo 120 minutos, sugerindo aumento do tempo de reação neste ensaio. Como o tempo em todos os ensaios deste trabalho foi padronizado em 120 minutos, este tempo adicional não foi estudado.

Figura 19 – Concentração do COT na solução Pré e Pós tratamento com o POA  $H_2O_2/UV$  em cada concentração do oxidante e respectivos percentuais de remoção.



Fonte: O Autor, 2019.

Nos ensaios do POA  $H_2O_2/UV$ , a taxa de mineralização máxima (redução do COT) de 66,6% foi alcançada na concentração de oxidante de  $150 mg.L^{-1}$  em um tempo de contato de 120 minutos. Nas concentrações de 50, 70 e  $100 mg.L^{-1}$ , as taxas máximas de mineralização foram próximas, respectivamente 61,9%, 63,8% e 60,0%, resultando em taxa média de 63,1% nessas concentrações, enquanto na concentração de  $10 mg.L^{-1}$  essa taxa foi de 30,3%. O pH médio foi 3,55 permanecendo praticamente constante durante todos os ensaios.

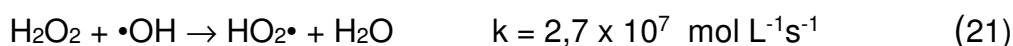
Tabela 10 – Taxa de mineralização da ceftriaxona no POA  $H_2O_2/UV$  em cada concentração do oxidante.

Concentração $H_2O_2$ ( $mg.L^{-1}$ )	Mineralização (%)
10	30,3
50	61,9
70	63,8
100	60,0
150	66,6

Fonte: O Autor, 2019.



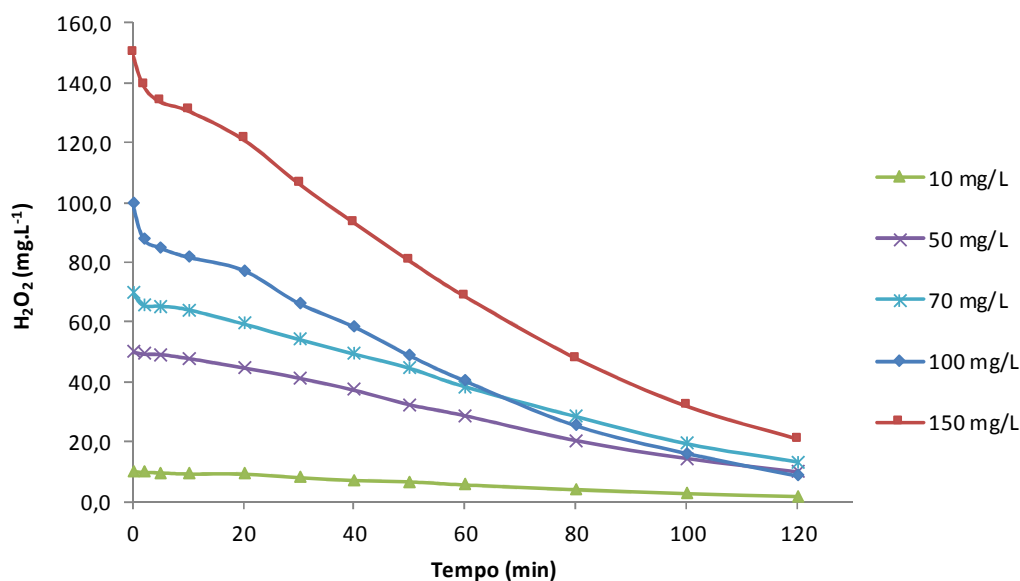
Na concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> do oxidante, a taxa de mineralização de 30,3% pode ser atribuída à menor produção de radicais livres disponíveis para a reação, pois a solução apresenta cerca de 10 mg.L<sup>-1</sup> de carbono (0,833 mmol.L<sup>-1</sup>) e a aplicação de 10 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,294 mmol.L<sup>-1</sup>) pode não ser capaz de produzir radicais suficientes para uma mineralização expressiva. Nas demais concentrações, a taxa de mineralização pode ser considerada similar, sugerindo um limite de degradação para este processo quando aplicado à degradação da molécula de ceftriaxona. Esse limite pode ser atribuído ao excesso de peróxido, onde o radical hidroxila atua como agente sequestrante do radical •OH, conforme Equação 21:



### 5.6.2 Redução da Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A redução da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na solução no decorrer dos ensaios foi relativamente pequena na concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup>, aumentando progressivamente com o aumento da concentração inicial do peróxido (Figura 20).

Figura 20 – Concentração residual de peróxido de hidrogênio em função do tempo nos ensaios de oxidação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV nas cinco concentrações do oxidante.



Fonte: O Autor, 2019.

A redução da concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em termos percentuais, foi maior nos ensaios com concentrações de 150 e 100  $\text{mg.L}^{-1}$ , assumindo um valor intermediário nas concentrações de 10, 70 e 50  $\text{mg.L}^{-1}$  (Tabela 11). Observa-se um residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em todas as concentrações iniciais do oxidante, sugerindo a ocorrência de formação similar em todos os ensaios, o que justifica o semelhante grau de mineralização final e o efeito sequestrante do excesso do peróxido.

Tabela 11 – Concentração inicial, final, redução e percentual de redução do peróxido de hidrogênio no POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  em cada concentração do oxidante.

Concentração inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Concentração Final ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Redução na Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Percentual de redução (%)	Percentual residual (%)
10	1,6	8,4	83,9	16,1
50	9,9	40,1	80,2	19,8
70	13,2	56,8	81,1	18,9
100	8,5	91,5	91,5	8,5
150	20,8	129,2	86,1	13,9

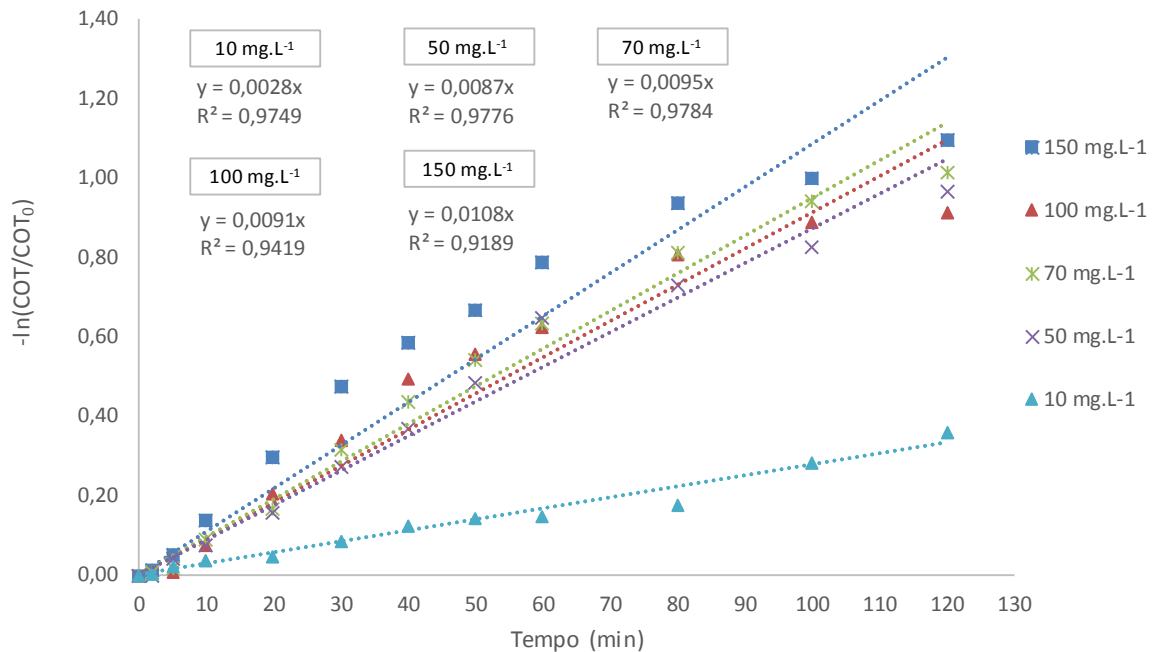
Fonte: O Autor, 2019.

Entretanto, esse residual de peróxido é degradado rapidamente na solução final, não exigindo, em situação de produção real, tratamentos adicionais para sua remoção.

### 5.6.3 Cinética da Reação

As constantes K (cinética da reação) de primeira e segunda ordem foram determinadas por meio do coeficiente de inclinação da reta de interpolação dos pontos resultantes da equação " $\ln(\text{COT}/\text{COT}_0)$ " em cada concentração do oxidante. A Figura 21 apresenta as curvas de interpolação para a constante K de pseudo-primeira ordem da redução do COT. A cinética de segunda ordem apresentou um coeficiente de determinação maior, sendo considerada mais aderente aos resultados experimentais.

Figura 21 - Determinação da constante K da cinética da reação para redução do COT pelo POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV considerando pseudo primeira ordem.



Fonte: O Autor, 2019.

Observa-se maior redução na razão K da reação (Tabela 12) quando se reduz a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 150 mg.L<sup>-1</sup> para 100 mg.L<sup>-1</sup>. Nas concentrações de 100, 70 e 50 mg.L<sup>-1</sup> essa razão tem menor variação, reduzindo-se significativamente quando a concentração é de 10 mg.L<sup>-1</sup>. Esse fato pode ser explicado pela maior produção de radicais hidroxila na concentração de 150 mg.L<sup>-1</sup>, com produção insuficiente desse radical na concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup>. Nas concentrações intermediárias, a produção e o consumo do radical podem ser considerados similares.

Tabela 12 – Constante K e coeficiente de determinação R<sup>2</sup> da reação de redução do COT pelo POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV considerando pseudo primeira ordem.

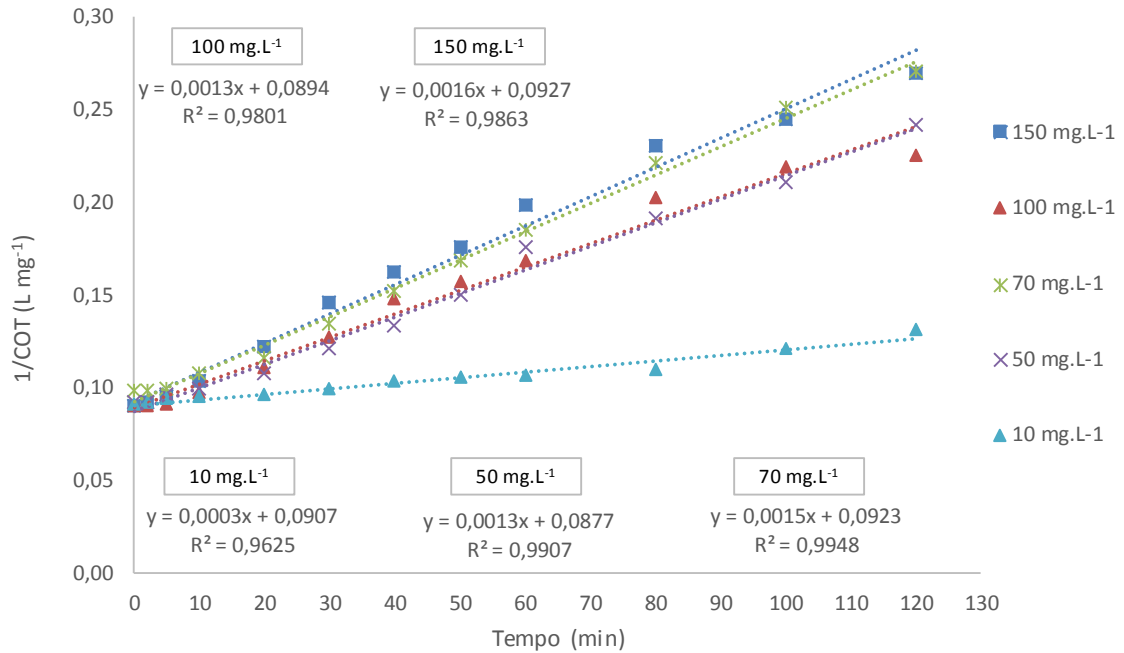
	150 mg.L <sup>-1</sup>	100 mg.L <sup>-1</sup>	70 mg.L <sup>-1</sup>	50 mg.L <sup>-1</sup>	10 mg.L <sup>-1</sup>
K	0,0108	0,0091	0,0095	0,0087	0,0028
R <sup>2</sup>	0,9189	0,9419	0,9784	0,9776	0,9749

Fonte: O Autor, 2019.

A Figura 22 apresenta as curvas de interpolação para a constante K, de segunda ordem, da cinética da reação de redução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A inclinação das retas

determina a constante K. A Tabela 13 inclui essa constante e o coeficiente de determinação  $R^2$  para cada concentração do oxidante.

Figura 22 – Determinação da constante K da cinética da reação para redução do COT pelo POA  $H_2O_2/UV$  considerando segunda ordem.



Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 13 – Constante K e coeficiente de determinação  $R^2$  da reação de redução do COT pelo POA  $H_2O_2/UV$  considerando cinética de segunda ordem.

	150 mg.L <sup>-1</sup>	100 mg.L <sup>-1</sup>	70 mg.L <sup>-1</sup>	50 mg.L <sup>-1</sup>	10 mg.L <sup>-1</sup>
K	0,0016	0,0013	0,0015	0,0013	0,0003
$R^2$	0,9863	0,9801	0,9948	0,9907	0,9625

Fonte: O Autor, 2019.

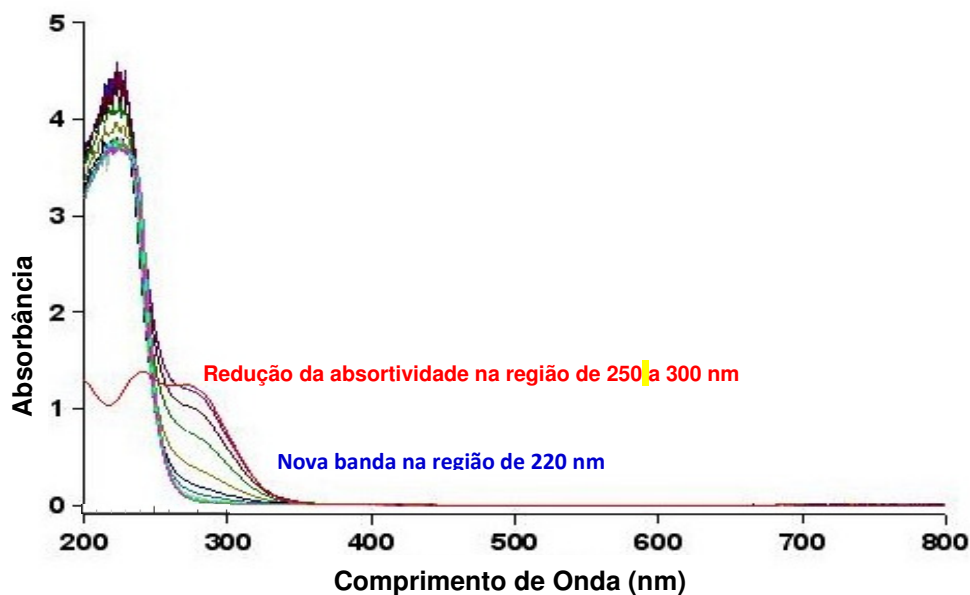
A cinética da reação de redução do COT é mais aderente à cinética de segunda ordem neste caso. As constantes de velocidade são similares, exceto na concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup>, onde é relativamente baixa.

## 5.7 POA FENTON/UV

### 5.7.1 Espectro de Varredura Ultravioleta

O espectro de varredura das amostras coletadas nos ensaios Fenton/UV com concentração inicial de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  do peróxido (Figura 23) mostrou-se muito semelhante àquele obtido no ensaio com o POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Observou-se, nesse espectro, o desaparecimento da banda que caracteriza a ceftriaxona, indicando que essa molécula é degradada originando outros compostos orgânicos que não absorvem radiação UV na mesma região do antibiótico, mas na região próxima a 220 nm, comum a compostos orgânicos alifáticos.

Figura 23 – Espectro de varredura UV para ensaio com concentração de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no POA Fenton / UV.

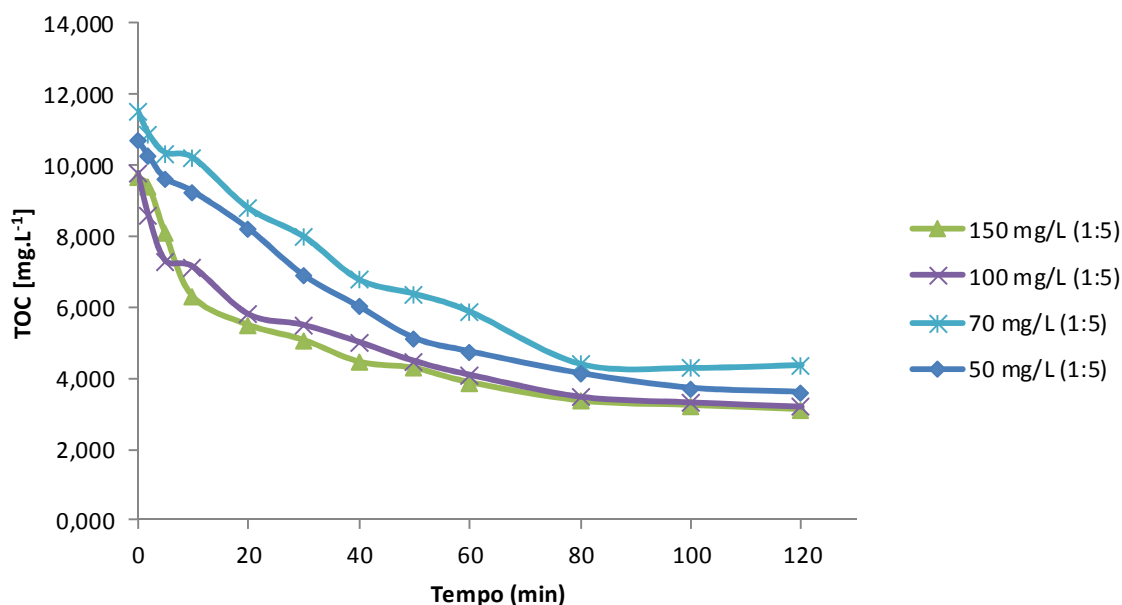


Fonte: O Autor, 2019.

### 5.7.2 Redução do Carbono Orgânico Total

A Figura 24 apresentam os resultados do POA Fenton/UV, em termos de redução do COT, consumo e residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Figura 24 – Concentração do Carbono Orgânico Total (COT) no decorrer do ensaio com o POA Fenton/UV em cada concentração do oxidante.



Fonte: O Autor, 2019.

Nesse ensaio, as taxas de mineralização alcançadas foram de 66,2%, 62,1%, 67,3% e 67,6% para as concentrações do oxidante de respectivamente 50, 70, 100 e 150 mg.L<sup>-1</sup> (Tabela 14 e Figura 25). O pH permaneceu em torno de 3,55, mantendo-se praticamente constante durante os ensaios. A concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> do oxidante foi também testada neste ensaio para avaliar o efeito conjunto da redução da concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> associada à aplicação de radiação UV. A relação Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:10 não foi testada no ensaio Fenton/UV por não resultar em incremento de degradação ou mineralização no ensaio Fenton.

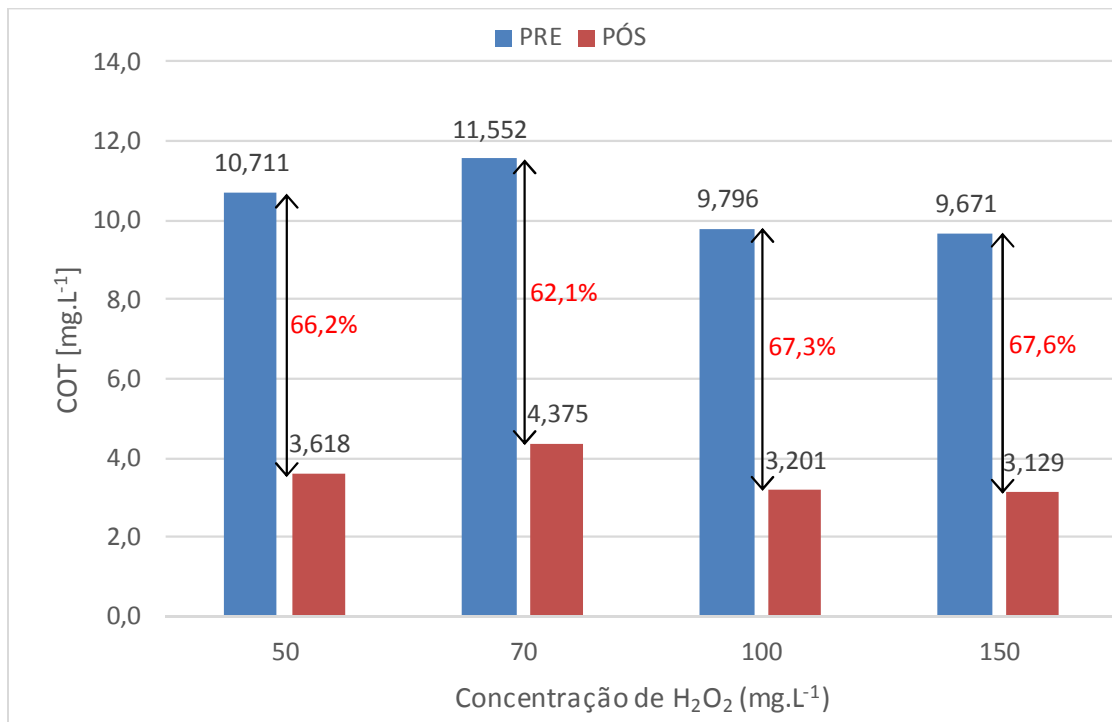
Tabela 14 – Taxa de mineralização da ceftriaxona no POA Fenton/UV em cada concentração do oxidante.

Concentração H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Mineralização (%)
50	66,2
70	62,1
100	67,3
150	67,6

Obs: relação Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:5 em todos os ensaios

Fonte: O Autor, 2019.

Figura 25 – Concentração do COT na solução Pré e Pós tratamento com o POA Fenton/UV em cada concentração do oxidante e respectivos percentuais de remoção.



Fonte: O Autor, 2019.

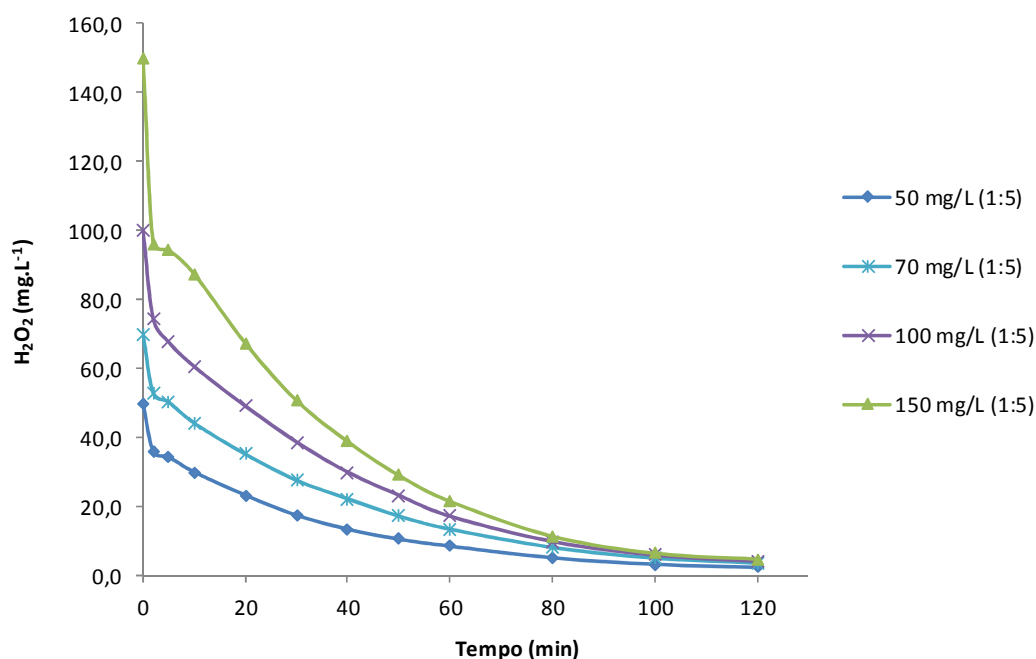
Observa-se que o aumento da dosagem de oxidante não elevou de forma significativa a taxa de mineralização do antibiótico, que pode ser considerada praticamente independente da concentração do oxidante dentro da faixa de concentração estudada. Uma possível explicação para esse fato é que o excesso de peróxido, e conseqüentemente do radical hidroxila, causa um efeito sequestrante do próprio radical, conforme Equação 22. Isso indica um limite para a degradação da molécula de ceftriaxona pelo processo Fenton/UV.



### 5.7.3 Redução da Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A Figura 26 apresenta a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em cada tempo de reação desse POA. A Tabela 15 resume os valores de concentração inicial, final percentual de redução e percentual residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Figura 26 – Concentração residual de peróxido de hidrogênio em função do tempo nos ensaios de oxidação Fenton/UV nas cinco concentrações do oxidante



Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 15 – Concentração inicial, final, redução e percentual de redução do peróxido de hidrogênio no POA Fenton/UV em cada concentração do oxidante.

Concentração inicial ( $mg.L^{-1}$ )	Concentração Final ( $mg.L^{-1}$ )	Redução na Concentração ( $mg.L^{-1}$ )	Percentual de redução (%)	Percentual residual (%)
50	2,4	47,6	95,2	4,8
70	3,7	66,3	94,7	5,3
100	4,2	95,8	95,8	4,2
150	4,8	145,2	96,8	3,2

Obs: relação  $Fe/H_2O_2$  de 1:5 em todos os ensaios

Fonte: O Autor, 2019

Observa-se um decréscimo acentuado nos primeiros minutos de reação, especialmente na concentração de 150  $mg.L^{-1}$  de  $H_2O_2$ . Após 120 minutos, o residual de peróxido varia entre 3,2% para a concentração inicial de 150  $mg.L^{-1}$  e 5,3% para a concentração inicial de 70  $mg.L^{-1}$  de  $H_2O_2$ . Ao final do processo, esse residual, em  $mg.L^{-1}$ , pode ser considerado baixo, com valores de 2,4; 3,7; 4,2 e 4,8 para os ensaios com concentrações iniciais de  $H_2O_2$  de 50, 70, 100 e 150  $mg.L^{-1}$  respectivamente.

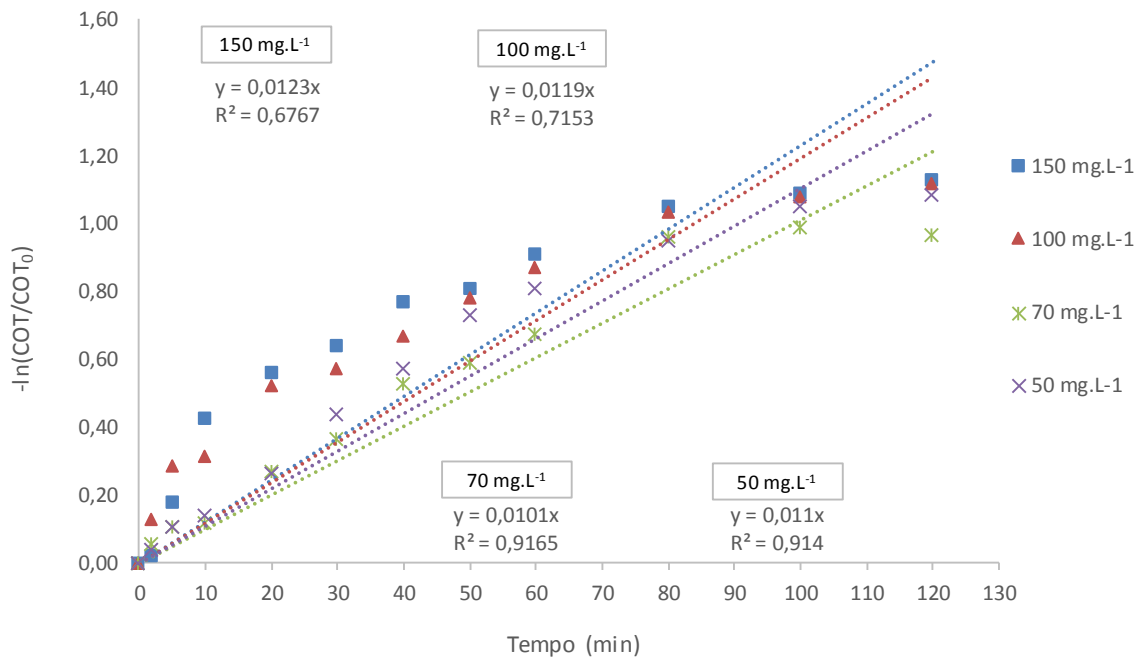


Esse residual similar de peróxido de hidrogênio ao final dos ensaios, em todas as concentrações iniciais de peróxido, evidencia o efeito sequestrante do radical hidroxila, que resulta em grau de mineralização final também similar. Uma possível explicação é que o residual de peróxido reage com o próprio radical produzido, resultando em compostos orgânicos, sem mineralização total do antibiótico.

#### 5.7.4 Cinética da Reação

As constantes K (cinética da reação) de primeira e segunda ordem foram determinadas por meio do coeficiente de inclinação da reta de interpolação dos pontos resultantes da equação “ $\ln(\text{COT}/\text{COT}_0)$ ”. A constante K de primeira ordem é apresentada na Figura 27.

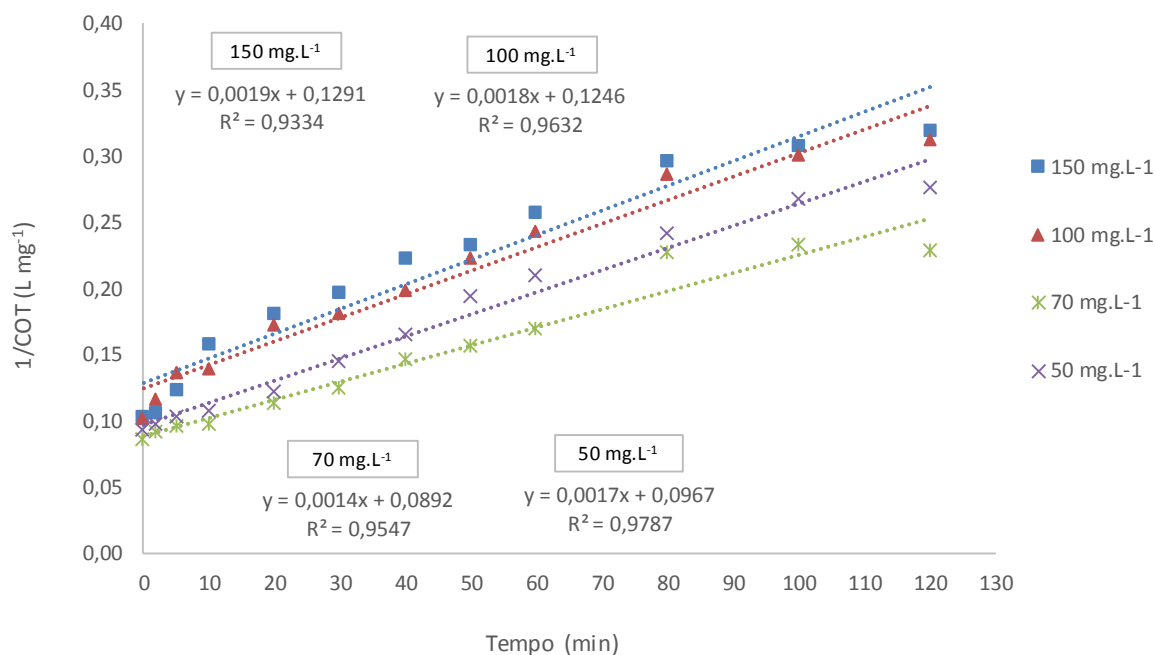
Figura 27 - Determinação da constante K da cinética da reação para redução do COT pelo POA Fenton/UV considerando primeira ordem.



Fonte: O Autor, 2019.

Observa-se, pelo valor do coeficiente de determinação  $R^2$  relativamente baixo, que a cinética da reação não se encaixa no modelo de primeira ordem. A constante K (cinética da reação) de segunda ordem (Figura 28) é determinada pelo coeficiente angular da reta de interpolação dos pontos resultantes da equação “ $1/\text{COT}$ ” em função do tempo.

Figura 28 - Determinação da constante K da cinética da reação para redução do COT pelo POA Fenton/UV considerando segunda ordem.



Fonte: O Autor, 2019.

A Tabela 16 resume os valores dessa constante e do coeficiente de determinação  $R^2$  correspondente a cada concentração estudada.

Tabela 16 – Constante K e coeficiente de determinação  $R^2$  da reação de redução do  $H_2O_2$  residual pelo POA Fenton/UV considerando segunda ordem.

	150 mg.L <sup>-1</sup>	100 mg.L <sup>-1</sup>	70 mg.L <sup>-1</sup>	50 mg.L <sup>-1</sup>
K	0,0019	0,0018	0,0014	0,0017
R <sup>2</sup>	0,9334	0,9632	0,9547	0,9787

Fonte: O Autor, 2019.

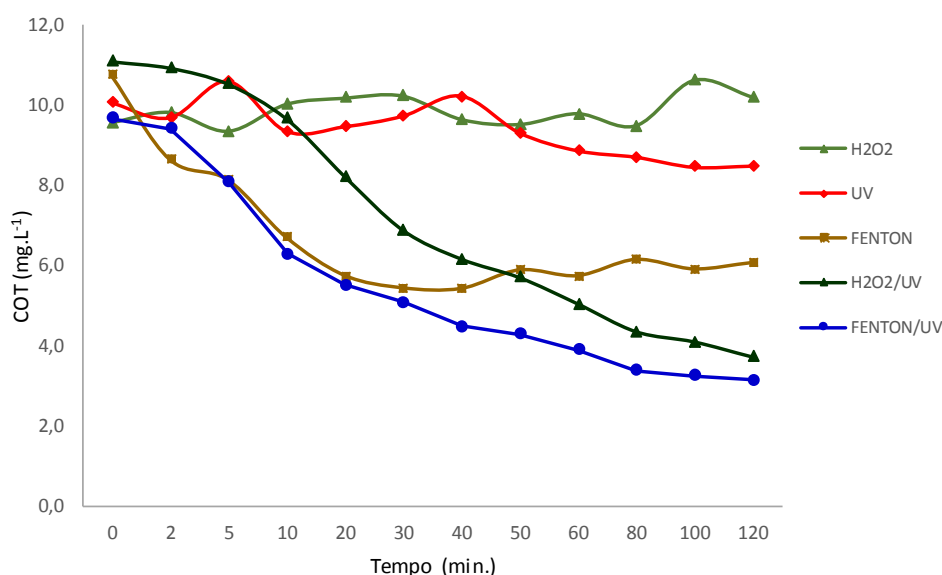
Observa-se que o modelo de segunda ordem é mais aderente aos resultados, considerando o valor do  $R^2$ . A cinética da reação pode ser considerada similar para todas as concentrações do oxidante, com um valor menor na concentração de 70 mg.L<sup>-1</sup>.

## 5.8 CONSIDERAÇÕES SOBRE A DEGRADAÇÃO DA CEFTRIAXONA

Cada um dos POA estudados apresentou resultados diferentes em termos de eficácia para cada concentração do oxidante e/ou dose UV (Figura 29 e Tabela 17).

Nas condições testadas, o POA Fenton/UV apresentou a maior taxa de mineralização, com 67,6% de redução do COT, e o menor percentual residual de  $H_2O_2$ , dentre os POA que empregam este oxidante (3,2%). O percentual de mineralização do POA  $H_2O_2$ /UV foi de 66,6%, considerado similar, mas com residual de  $H_2O_2$  de 13,9%, mais elevado. A taxa de remoção foi de 100% nos dois POA.

Figura 29 – Concentração do Carbono Orgânico Total (COT) no decorrer do tempo nas condições ótimas dos ensaios UV,  $H_2O_2$ , Fenton,  $H_2O_2$ /UV e Fenton/UV.



Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 17 – Concentração de  $H_2O_2$ , dose UV, proporção Fe/ $H_2O_2$ , percentual de degradação da ceftriaxona, de redução do COT e de residual de  $H_2O_2$  dos resultados mais eficientes nos ensaios  $H_2O_2$ , UV, Fenton,  $H_2O_2$ /UV e Fenton/UV

PARÂMETRO	$H_2O_2$	UV	FENTON	$H_2O_2$ /UV	FENTON/UV
Dose UV ( $mW.cm^{-2}$ )	-	3.581,40	-	3.581,40	3.581,40
$H_2O_2$ ( $mg.L^{-1}$ )	150	-	150	150	150
Fe/ $H_2O_2$ (proporção)	-	-	1:5	-	1:5
Degradação ceftr. (%)	100	64	100	100	100
Redução do COT (%)	-6,7	15,5	43,6	66,6	67,6
Residual $H_2O_2$ (%)	-	-	53,7	13,9	3,2
Constante K (2ª ordem)	-	-	-	0,0016	0,0019

Fonte: O Autor, 2019.

A comparação dos resultados do presente estudo com estudos similares encontrados na literatura é apresentada a seguir em caráter aproximado devido à grande diversidade de condições de ensaio empregadas em cada estudo.

Papadosifou et al. (2017) testaram a fotólise UV (254 nm) direta para a remoção de ceftriaxona dissolvida em água ultrapura em 5 concentrações variando de 0,45  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  a 22,7  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , alcançando eficiências de 90 a 95% em um tempo de 120 minutos para todas as concentrações estudadas. Contudo, a redução do Carbono Orgânico Total permaneceu praticamente constante em todos os ensaios, indicando que subprodutos de transformação se mantêm presentes na solução. O presente estudo encontrou resultados semelhantes em termos de remoção do COT.

Os autores acima testaram também o POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  para remoção do mesmo antibiótico em concentração de 22,7  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , encontrando em torno de 95% de remoção em 30 minutos de reação com concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 10  $\text{mmol.L}^{-1}$ . A redução do COT, contudo, manteve-se da ordem de 80%. No presente estudo, o espectro de varredura UV indicou remoção total do antibiótico, considerando os limites de detecção do ensaio, com redução do COT da ordem de 66%, indicando que as condições do presente ensaio foram mais favoráveis para a redução do COT (mineralização).

Puddoo et al. (2017), utilizaram o POA Fenton para a degradação da ceftriaxona, dissolvida em matriz de efluente tratado de ETE em concentração de 500  $\text{mg.L}^{-1}$ , alcançando redução de DQO da ordem de 84,6% em 30 minutos de reação, com razão  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:8 em pH 2,6. A maior redução dos Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) foi de 93%, com razão  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:2 em concentração de 0,4M do reagente Fenton. Foi detectada a formação de produtos intermediários da reação e 40% desses produtos foram identificados. No presente trabalho, não se analisou redução de DQO nem redução de SDT, e a reação de Fenton apresentou eficiência na redução do COT de, no máximo, 43,6% com residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 53,7%, o que pode ser considerado uma eficiência de intermediária a baixa, com alto teor de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual.

Como pode ser constatado na literatura sobre o assunto, um mesmo POA aplicado com as mesmas condições de ensaio, apresenta resultados diferentes para diferentes fármacos, incluindo os antibióticos, tornando a comparação do estudo de degradação da ceftriaxona com estudos de degradação de outros antibióticos questionável.

A escolha do POA mais adequado para a remoção da ceftriaxona em meio aquoso (água ultrapura) envolve também a questão do custo, tornando necessária a construção uma planta-piloto para possibilitar uma aproximação mais realista dos custos de projeto, construção, insumos e operação desses tratamentos, incluindo o pós-tratamento para remoção do  $H_2O_2$  residual, maior no POA  $H_2O_2/UV$ , e da remoção do lodo contendo resíduos do  $FeSO_4$  empregado na reação, característico do POA Fenton/UV. A necessidade dessa remoção implica etapas adicionais de tratamento ou disposição do lodo gerado, contribuindo para aumento do custo final do tratamento. Deve-se considerar também a necessidade de ajuste do pH ao final da reação, inerente ao processo Fenton. Mesmo sem elaboração de estudo detalhado de custos, é razoável presumir que o custo final do POA  $H_2O_2/UV$  é menor que o custo do POA Fenton/UV, tornando o primeiro processo possivelmente mais favorável em termos gerais para a mineralização do antibiótico ceftriaxona.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, avaliou-se a eficácia dos processos Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Ultravioleta (UV), Fenton,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e Fenton/UV, na remoção e mineralização do antibiótico Ceftriaxona, em concentração inicial de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ , correspondendo a  $11,7 \text{ mg}$  de carbono orgânico, dissolvido em matriz de água ultrapura. Avaliou-se também a cinética das reações  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e Fenton/UV.

A aplicação de peróxido de hidrogênio, em concentração de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$ , resultou em 100% de degradação da ceftriaxona em um tempo menor que 5 minutos, com a formação de subprodutos de degradação. A taxa de redução do COT, contudo, não se alterou, apresentando aumento de 6,7%, provavelmente devido ao erro experimental, indicando que esse processo tem alta eficiência na degradação e praticamente nenhuma na mineralização do antibiótico estudado.

A aplicação radiação ultravioleta, com dose total de  $3581,4 \text{ mW.cm}^{-2}$  em um tempo de 120 minutos, foi a mesma em todos os ensaios utilizando radiação UV. A utilização de UV somente, resultou em taxa de degradação de 64% do antibiótico após 120 minutos de reação. A concentração de Carbono Organico Total teve redução em torno de 15,5% após 120 minutos de tratamento, indicando que esse processo tem eficiência moderada para a degradação e muito baixa para a mineralização da ceftriaxona.

A aplicação do POA Fenton alcançou taxa de remoção de 100% e taxa de mineralização de 43,6% com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  e relação  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:5. Essa degradação ocorre nos primeiros 5 minutos de reação. Nas demais concentrações do oxidante, a mineralização permaneceu entre 6,8 e 8,1% após 30 minutos de reação. O pH da reação se reduz nos primeiros 20 minutos, permanecendo em torno de 3,7 até o final da reação. O residual de peróxido é menor, da ordem de 53,7% na concentração de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  do oxidante, e permaneceu entre 64,7 e 75,4% nas demais concentrações estudadas. A degradação do antibiótico alcança, comumente, taxas de 100% nesse processo, enquanto a redução do COT tem magnitude moderada, indicando formação de subprodutos de reação, não identificados no presente estudo.

A aplicação do POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , alcançou degradação de 100% e mineralização de 66,6% da ceftriaxona na concentração de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  do oxidante, com pH em torno de 3,55 em todo o ensaio. O percentual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual foi de 13,9%, superior apenas

àquele da concentração inicial de 100 mg.L<sup>-1</sup> do peróxido (8,5%). A cinética da reação, de segunda ordem ( $K=0,0016$ ), foi maior na concentração de 150 mg.L<sup>-1</sup> de peróxido, com coeficiente de determinação ( $R^2=0,9189$ ), semelhante em todas as concentrações, exceto na concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup>, com valor ligeiramente menor. Este POA também produz produtos de degradação que não foram identificados.

A aplicação do POA Fenton/UV, com concentração de 150 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e relação Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:5, resultou em taxa de mineralização de 67,6%. Essa taxa pode ser considerada similar (67,3%; 62,1% e 66,2%) nas concentrações de 100, 70 e 50 mg.L<sup>-1</sup> do oxidante. A degradação do antibiótico foi de 100% em todos os ensaios. O percentual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual foi de 3,2%, podendo ser considerado semelhante para todas as concentrações iniciais do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4,2%; 5,3% e 4,8% para respectivamente 100, 70 e 50 mg.L<sup>-1</sup>). A cinética de segunda ordem alcançou valores de  $R^2$  acima daqueles da cinética de primeira ordem, entre 0,9334 e 0,9787, sendo considerada mais aderente aos resultados experimentais, com coeficiente  $K=0,0019$ , maior na concentração de 150 mg.L<sup>-1</sup>. O POA Fenton/UV produz também em produtos de degradação que não foram identificados

Nas condições de ensaio testadas, comparando-se os resultados mais favoráveis dos processos estudados, observa-se que os POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e Fenton/UV têm eficiência similar, de aproximadamente de 67%, mineralização do antibiótico ceftriaxona, com remoção de 100% nos dois POA. O percentual residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é maior no POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. A constante  $K$ , que representa a cinética de reação de segunda ordem, apresenta valores similares nos dois POA, próximos de 0,0017, indicando velocidade de degradação similar. Em situação de produção, o residual de peróxido seria degradado naturalmente, não exigindo tratamentos adicionais para sua remoção.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Enquanto ensaios de bancada, é importante o estudo de remoção de antibióticos em efluentes tratados reais, coletados em ETEs convencionais, incluindo coleta sazonal de amostras buscando-se identificar variações da composição do efluente no tempo.

É também de grande importância a avaliação do grau de toxicidade dos subprodutos de degradação do antibiótico em cada POA, verificando se esses subprodutos não representam maior risco à vida aquática e, indiretamente, à saúde humana, que o antibiótico que está sendo removido.

Sugere-se testar outras formulações de reagentes e outras concentrações do antibiótico, mais próximas das condições reais (nanogramas por litro), quando houver disponibilidade de equipamentos que possam detectar essa ordem de grandeza de concentração.

Para implantação eficaz de qualquer tecnologia, incluindo os POA, são necessários estudos econômicos mais detalhados, incluindo custos de projeto, construção, insumos e operação, incluindo a remoção do residual de peróxido, o ajuste do pH e o tratamento ou disposição do lodo, particularmente estes dois últimos no caso do POA Fenton. Nesse contexto, a instalação de plantas-piloto torna-se necessária para se avaliar com mais confiabilidade e precisão os parâmetros dos tratamentos em situações mais próximas às condições reais de produção.

É interessante estudar-se a associação de POA com tratamentos convencionais, seja em condições de pré-tratamento ou em condições de pós-tratamento, avaliando-se a eficácia desses tratamentos associados.



## REFERÊNCIAS

AHMED, M. B.; ZHOU, J., L.; NGO, H., H.; WENSHAN GUO, W.; NIKOLAOS S. THOMAIDIS, N., S.; JIANG XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 274–298, 2017.

AKHALI, K., M., A.; ABDULKARIM K ALZOMAR, A., K.; KHAN, N., A.; ALAVUDEEN, S., S. Misuse of antibiotics and awareness of antibiotic hazard among the public and medical professionals in thamar province, in republic of yemen. **Pharmacie Globale (IJCP)**, Vol. 04, Issue 01, p. 1-4, 2013

AL-KHAZRAJY, O. S. A.; BOXALL, A. B. A. Risk-based prioritization of pharmaceuticals in the natural environment in Iraq. **Environmental Science and Pollution Research**, n. 23, p. 15712-15726, 2016.

AMÁBILE-CUEVAS, C.; F. **Antibiotics and Antibiotic Resistance in the Environment**. CRC Press, Taylor & Francis Group, London, UK, 2016

AMINOV, R. A Brief History of the antibiotic era: lessons learned and challenges for the future, **Frontiers in Microbiology**, vol. 1, article 134, dec. 2010.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. **Catalysis Today**, n. 53, p. 51 - 59, 1999.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; CINIGLIA, C.; CHAMPDORÉ, M.; GIUDICE, R.; MAROTTA, R.; ZUCCATO, E. Antibiotics in the Environment: Occurrence in Italian STPs, Fate, and Preliminary Assessment on Algal Toxicity of Amoxicillin. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 24, p. 6832-6838, 2004.

ANTONOPOULOU, M.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D.; KONSTANTINO, I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Resources**, n. 53, p. 215-34, 2014.

ANVISA. Antimicrobianos - Bases teóricas e uso clínico. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/servicosaude/controle/rede\\_rm/cursos/rm\\_controle/opas\\_web/modulo1/antimicrobianos.htm](http://www.anvisa.gov.br/servicosaude/controle/rede_rm/cursos/rm_controle/opas_web/modulo1/antimicrobianos.htm)>. Acesso em 02/02/2018.

APHA, AWWA, WPCV. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, 19<sup>th</sup> ed., Section 8220, Washington DC, 1995.

ARNOLD, S.,M.; HICKEY, W., J.; HARRIS, R., F. Degradation of atrazien by Fenton´s reagent: condition optimization and product quantification. **Environmental Science Technology**, n. 29, p. 2083-2089, 1995.

ASCOFERJ – **Associação do Comércio Farmacêutico do Estado do Rio de Janeiro, 2011**. Disponível em <<https://ascoferj.com.br/noticias/consumo-de-antibioticos-cresce-48-em-um-ano/>>, Acesso em 05/02/2018.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Degradation of Phenol in Aqueous Solution by Fenton, Sono-Fenton and Sono-photo-Fenton Methods. **Clean - Soil, Air, Water**, V. 39 (2), p. 142-147, 2011.

BAQUERO, F.; MARTINEZ, J. L.; CANTON, R. Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. **Current Opinion in Biotechnology**, n. 19, p. 260-265, 2008.

BARAN, W., ADAMEK, E., ZIEMIANSKA, J., SOBCZAK, A. Effects of the presence of sulphonamides in the environment and their influence on human health. **J. Hazard. Mater.** v.196, p.1-15, 2011.

BARBUSINSKI, K. Henry John Horstman Fenton - Short Biography and Brief History of Fenton Reagent Discovery. **Chemia - Dydaktyka - Ekologia - Metrologia**, r.14, n. 1-2, p. 101-105, 2009.

BELGIORNO, V.; RIZZO, L.; FATTA, D.; ROCCA, C. D.; LOFRANO, G.; NIKOLAOU, A. Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. **Desalination**, n. 215, p.166-76, 2007.

BERTO, J. **Tratamento de efluentes hospitalares pela reação de Fenton e Foto-Fenton: comparação da eficiência**; dissertação de mestrado; Universidade do Vale do Itajaí, 2006.

BIDGA, R.; J. Consider Fenton´s Chemistry for Wastewater Treatment. **Chemical Engineering Progress**, v.91, n. 12, p. 62-66, 1995.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n.4, July/Aug, 2003.

BIN, A. K.; SOBERA-MADEJ, S. Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment. **Ozone: Science & Engineering**, n. 34, p. 136-139, 2012.

BIRKETT, J.W.; LESTER, J.N. **Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes**. Boca Raton, FL Lewis Publishers, 2003. ISBN: 1-56670-601-7

BOROWSKA, E.; FELIS, E.; MIKSCH, K. Degradation of Sulfamethoxazole Using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes. **Journal of Advanced Oxidation Technology**, v. 18, n. 1, p. 69-77, 2015.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE, Secretaria de Vigilância em Saúde, Departamento de DST, Aids e Hepatites Virais. **Protocolo Clínico e Diretrizes Terapêuticas para Atenção Integral às pessoas com Infecções Sexualmente Transmissíveis**. Brasília, Ministério da Saúde, 2015.

BRINKMANN, T.; SANTONJA, G.; G. YÜKSELER, H.; ROUDIER, S.; SANCHO, L. **D. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector**. EUR 28112 EN, 2016. doi:10.2791/37535.

CABELLO, F.C. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment. **Environmental Microbiology**, n. 8, p. 1137-1144, 2006.

CAPA. Alexander Fleming e a descoberta da penicilina, **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, v. 45, n. 5, Rio de Janeiro, outubro 2009.

CARBALLA, M.; MANTEROLA, G.; LARREA, L.; TERNES, T.; OMIL, F.; LEMA, J. M. Influence of ozone pretreatment on sludge anaerobic digestion: removal of pharmaceutical and personal care products. **Chemosphere**, n.67, p.1444-52, 2007.

CARRARO, E.; BONETTA, Si.; BERTINO, C.; LORENZI, E.; BONETTA, Sa.; GILLI, G. Hospital effluents management: Chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries. **Journal of Environmental Management**, n. 168, p. 185-199, 2016.

CHOLCHEH, M., N.; FADAEI, A.; MOHAMMADI-MOGHADAM, F.; MARDANI, G. Efficiency of advanced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO Oxidation Process in Ceftriaxone Antibiotic Removal from Aqueous Solutions. **Journal of Water & Wastewater**, v.28, n.5, p.39-47, 2017.

COLBORN, T.; VOM SAAL, F. S.; SOTO, A. M. Developmental effects of endocrine disrupting chemicals in wildlife and humans. **Environmental Health Perspectives**, n. 101, p. 378-384, 1993.

COLLIVIGNARELLI, M.; C. PEDRAZZANI, R.; SORLINI, S.; ABBA, A.; BERTANZA, G. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Based Oxidation Processes for the Treatment of Real High Strength Aqueous Wastes. **Sustainability**, n. 9, p. 244, 2017. doi:10.3390/su9020244.

COOPER, E. R.; SIEWICKI, T. C.; PHILLIPS, K. Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment. **Science of The Total Environment**, v. 398, Issues 1-3, p. 26-33, 15 July 2008.

CORNELLI, R.; AMARAL, F. G.; DANILEVICZ, A. M. F.; GUIMARÃES, L. B. M. Métodos de tratamento de esgotos domésticos: uma revisão sistemática. **REA - Revista de Estudos Ambientais**, v.16, n. 2, p.20-36, jul./dez. 2014.

DAS, S.; RAY, N. M.; WAN, J.; KHAN, A.; CHAKRABORTY, T.; RAY, M. B. Chapter 5: Micropollutants in Wastewater: Fate and Removal Processes. in book **Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery**, Intech, 2017. Disponível em <<https://www.intechopen.com/books/physico-chemical-wastewater-treatment-and-resource-recovery>>. Acesso em 03/01/2018.

D'ACOSTA, V.M.; MCGRANN, K.M.; HUGHES, D.W.; WRIGHT, G.D. Sampling the antibiotic resistome. **Science**, n. 311, p. 374-377, 2006.

DE MUNARI, A.; SEMIAO, A. J. C.; ANTIZAR-LADISLAO, B. Retention of pesticide endosulfan by nanofiltration: influence of organic matter, pesticide complexation and solute-membrane interactions. **Water Research**, n.47, p. 3484-96, 2013.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, p. 167-176, 2015.

DI IACONI, C.; BONEMAZZI, F.; LOPEZ, A.; RAMADORI, R. Integration of chemical and biological oxidation in a SBBR for tannery wastewater treatment. **Water Science Technology**, n. 50(10), p. 107-14, 2004.

DIFFEY, B. L.; Sources and measurement of ultraviolet radiation; **Methods**, n. 28, p. 4-13, 2002.

DIWAN, V.; TAMHANKAR, A., J.; AGGARWAL, M.; SEN, S.; KHANDAL, R., K.; LUNDBORG, C., S. Detection of antibiotics in hospital effluents in India. **Current Science**, v. 97, p.1752-1755, 2009

DODD, M.C.; HUANG, C.H. Aqueous chlorination of the antibacterial agent trimethoprim: reaction kinetics and pathways. **Water Research**, n. 41, p. 647-655, 2007.

DOLLIVER, H.; GUPTA, S. Antibiotic losses in leaching and surface runoff from manure-amended agricultural land. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, p. 1227-1237, 2008.

DONG, Z.; SENN, D. B.; MORAN, R. E.; SHINE, J. P. Prioritizing environmental risk of prescription pharmaceuticals. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 65, n. 1, p. 60-67, February 2013.

ECDC & EMA - European Centre for Disease Prevention and Control & European Medicine Agency Joint Technical Report - **The Bacterial Challenge: Time to React**, Stockholm, september 2009.

EMBRAPA CERRADOS. **Determinação de atrazina em solos e água em áreas de cultivo de milho irrigado do Distrito Federal**. Relatório de Projeto, lider do projeto Giuliano Marchi, início 02/2009 – término 01/2011.

EPA - United States Environmental Protection Agency. **Handbook Advanced Photochemical Oxidation Processes**. EPA/625/R-98/004. december, 1998.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Toxicological review of phenol**. EPA /635/r-02/006, in Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS), EPA, Washington, DC 2002.

ETTRE, L., S.; HORVATH, C. Foundations of modern liquid chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 5, 1975.

FAUST, B.; C. HOIGNE, J. Photolysis of Fe (III)-Hydroxy Complexes as Sources of OH Radicals in Clouds, Fog and Rain. **Atmospheric Environment**. v. 24A, n. 1, p. 79-89, 1990.

FENT, K.; WESTON, A. A; CARMINADA, D. Ecotoxicology of Human Pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76 (2), p. 122-159, 2006.

FERRO, G.; GUARINO, F.; CASTIGLIONE, S.; RIZZO, L. Antibiotic resistance spread potential in urban wastewater effluents disinfected by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Science of the Total Environment**, n. 560-561, p. 29-35, 2016.

GAMA, R. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais. **Revista Virtual de Química**, v. 4, p. 777-787, 2012

GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H. F. Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. **Journal of Chromatography A**, n. 1160, p. 34-43, Epub, 29 mai 2007.

GENORI, J. N.; BOWELL, R. J.; DEY, M.; SAPSFORD, J.; WILLIAMS, K.P. **Removal of Arsenic (III) from Contaminated Waters using Iron (II) and Citrat**. In: Proceeding of Securing the Future and 8th ICARD Skelle|ea, 2009.

GIANNAKIS, S.; RTIMI, S.; PULGARIN, C. Light-Assisted Advanced Oxidation Processes for the Elimination of Chemical and Microbiological Pollution of Wastewaters in Developed and Developing Countries. **Molecules**, n.22, p.1070-1091, 2017.

GOGATE, P.; R. PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, n. 8, p. 553-597, 2004.

GROVER, D.P.; ZHOU, J.L.; FRICKERS, P.E.; READMAN, J.W. Improved Removal of Estrogenic and Pharmaceutical Compounds in Sewage Effluent by Full Scale Granular Activated Carbon: limpact on Receiving River Water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2, p. 1005-1011, 2011.

GUITTONNEAU, S.; LAAT, J. DORE, M.; DUGET, J.; P. BONNEL, C. Etude de la degradation de quelques composés organochlores volatils par photolyse du peroxyde d'hydrogene em milieux aqueux. **Revue des Siences de L'Eau**, n.1-2, p. 35-54, 1988.

GULKOWSKA, A.; LEUNG, H. W.; SO, M. K.; TANIYASU, S.; YAMASHITA, N.; YEUNG, L. W.; RICHARDSON, B. J.; LEI, A. P.; GIESY, J. P.; LAM, P. K. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. **Water Research**, n. 42, p. 395-403, 2008.

GUNNARSSON, L.; A, ADOLFSSON-ERICI M.; BJÖRLENIUS, B.; RUTGERSSON, C.; FÖRLIN, L.; LARSSON, D. G. J. Comparison of six different sewage treatment processes—Reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish. **Science of the Total Environment**, n.407, p. 5235-5242, 2009.

HAAKEN, D.; DITTMAR, T.; SCHMALZ, V.; WORCH, E. Disinfection of biologically treated wastewater and prevention of biofouling by UV/electrolysis hybrid technology: Influence factors and limits for domestic wastewater reuse. **Water Research**, n. 52, p. 20-28, 2014.

HALLING-SORENSEN, B. NIELSEN, S. N.; LANZKY, P.F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN LUTZHOFT, H.C.; JORGENESEN, S. E. Occurrence fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357-393, January 1998.

HANSEN, K. M. S.; ANDERSEN, H. R. Energy Effectiveness of Direct UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment of Estrogenic Chemicals in Biologically Treated Sewage. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, Article ID 270320, 9 pages, 2010, doi:10.1155/2012/27032.

HEBERER T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**. V. 131 n. 1, p. 5-17, 2002.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Science**, v. 20, p. 337-41, 1977.

HIJNEN, W.A.M.; BEERENDONK, E.F.; MEDEMA, G.J. Inactivation credit of UV radiation for virus, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: a review. **Water Research**, v. 40, n. 1, p. 3-22, 2006.

HIRSCHA, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, n. 225, p. 109-118, 1999.

HOIGNÉ, J. Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. **Water Science and Technology**. V. 35, n. 4, p. 1-8, 1997.

HOLLENDER, J.; ZIMMERMANN, S. G.; KOEPKE, S.; KRAUSS, M.; MCARDELL, C. S.; ORT, C.; SINGER, H.; GUNTEN, U. V.; SIEGRIST, H. Elimination of organic micropollutants in a municipal waste- water treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. **Environmental Science & Technology**, vol. 43, n. 20, p.7862-9, 2009.

HOMEM, V., M., F. **Tecnologias Alternativas de Remoção de Antibióticos de Águas Contaminadas**. Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para obtenção do grau de Doutor em Engenharia do Ambiente. Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2011.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v.15, p. 5-7, 1993.

JASOVSKÝ, D.; LITTMANN, J.; ZORZET, A.; CARS, O. Antimicrobial resistance-a threat to the world's sustainable development. **Upsala Journal of Medical Sciences**, v. 121, n. 3, p. 159-64, 2016.

JONES-LEPP, T. L.; SANCHEZ, C. A.; MOY, T.; KAZEMI, R. Method development and application to determine potential plant uptake of antibiotics and other drugs in irrigated crop production systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 58, p. 11568–11573, 2010

JONESA. H. M.; The Later Roman Empire 284-602: **A Social, Economic and Administrative Survey**. 3 vols. Oxford: Basil Blackwell, 1964

JORGENESEN, S. E.; HALLING-SORENSEN, B. Drugs in the environment. **Chemosphere**. v. 40, p. 691- 699, 2000.

KELLY, M. M.; ARNOLD, W. A. Direct and indirect photolysis of the phytoestrogenes genistein and daidzein. **Environment Science Technology**, v. 46, n. 10, p. 5396-403, 2012.

KEEN, O. S.; KARL ,G.; LINDEN, K. G. Degradation of Antibiotic Activity during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation and Photolysis in Wastewater Effluent. **Environmental Science Technology**, n. 47, p. 13020–13030, 2013.

KIM, S. M.; GEISSEN, S. U.; VOGELPOHL, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. **Water Science and Technology**, n. 35, p. 239-248, 1997.

KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes for The Removal of Pharmaceuticals Detected in Secondary Effluent of a Sewage Treatment Plant in Japan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2, p. 1134-1140, 2009.

KLEINA, E., Y.; VAN BOECKELD, T., P.; MARTINEZA, E., M.; PANTA, S.; GANDRAA, S.; LEVINE, S., A.; GOOSSENSH, H.; LAXMINARAYANA, R. **Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015**. PNAS, v. 115, n. 15, p. E3463–E3470, 2018. Disponível em <[www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1717295115](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1717295115)>. Acesso 29/07/2018.

KLAMERTH, N. **Application of a solar photo-Fenton for the treatment of contaminants in municipal wastewater effluents**. University of Almeria, Doctoral Thesis, Almeria, 2011.



KOVALOVA, L.; SIEGRIST, H.; VON GUNTEN, U.; EUGSTER, J.; HAGENBUCH, M.; WITTMER, A.; et al. Elimination of Micropollutants During Post-Treatment of Hospital Wastewater with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 149, p. 7899-7908, 2013.

KRISHNAN, S.; RAWINDRAN, H.; SINNATHAMBI, C. M.; LIM, J. W. **Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 206, 2017.

KRUIHOF, J. C.; KAMP, P. C.; BELOSEVIC, M. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment - The ultimate solution for pesticide control and disinfection. **Water science & Technology - Water Supply**, v. 2, n. 1, p. 113-122, 2002.

KÜMMERER, K. Significance of antibiotics in the environment. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, n. 52, p. 5-7, 2003.

KURT, A.; MERT, B., K.; OZENGIN, N.; SIVRIOGLU, O.; YONAR, T. **Treatment of antibiotics in wastewater using Advanced Oxidation Processes (AOPs)**. Phisico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery. Intech, 2017. Disponível em <<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>> Acesso em 20/07/2019.

LAMSAL, R.; WALSH, M., E.; GAGNON, G., A. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. **Water Research**, n. 45, pg. 3263-3269, 2011.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment, **Chemical Reviews**, n. 93, p. 671-698, 1993.

LIN, S. H.; LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. **Water Research**, v. 31, n. 8, p. 2051-2056, 1997.

LOCATELLI, M., A., F.; SODRÉ, F., F.; JARDIM, W., F. Determination of Antibiotics in Brazilian Surface Waters Using Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry. **Archives Environmental Contamination Toxicology**, n. 60, p. 385-393.

LOFRANO, G.; PEDRAZZANIB, R.; LIBRALATOC, G.; CAROTENUTO, M. Advanced Oxidation Processes for Antibiotics Removal: A Review. **Current Organic Chemistry**, n. 21, p. 1-14, 2017.

MAILLER, R.; GASPERI, J.; COQUET, Y.; DESHAYES, S.; ZEDEK, S. **Removal of emerging micropollutants from wastewater discharges by powdered and**

**micro-grain activated carbon - Progress of the CarboPlus® project.** SETAC Europe 25th Annual Meeting, May 2015, Barcelone, Spain. <hal-01150402>

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalisys Today**, n.147, p. 01-59, 2009.

MALIK, A.; ALEEM, A. Incidence of metal and antibiotic resistance in *Pseudomonas* spp. from the river water, agricultural soil irrigated with wastewater and groundwater. **Environmental Monitoring and Assessment**, n. 178, p. 293–308, 2011.

MALLEY JR., J. P. Advanced Oxidation Process Basics and Emerging Application in Water Treatment, **IUVA News**, v. 10, n. 2, p. 15-19, July 2008.

MARCELINO, R. B. P. **Aplicação de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluente da produção de antibióticos** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2014.

MARTINEZ, J. L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments. **Science**, n. 321, p. 365-367, 2008.

MARTINEZ, J. L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. **Environmental Pollution**, n. 157, p. 2893-2902, 2009.

MARSOL FINAL REPORT Summary. **Demonstrating Managed Aquifer Recharge as a Solution to Water Scarcity and Drought.** Germany, 2016. Disponível em [https://cordis.europa.eu/result/rcn/202556\\_en.html](https://cordis.europa.eu/result/rcn/202556_en.html) - acesso em 24/03/2018.

MELIN, G. (edited by). **Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water - Advanced Oxidation Processes.** National Water Research Institute, 2009, second edition

PETROVIC, M.; GONZALEZ, S.; BARCELO, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, pg. 685 – 696,

MOHAJERANI, M.; MEHRVAR, M.; EIN-MOZAFFARI, E. An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment. **International Journal of Engineering (IJE)**, v. 3. n. 2, April 2009.

MUNTER, R. Advanced oxidation processes - current status and prospects. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences**. v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001.

MURUGANANDHAM, M.; SURI, R. P. S.; JAFARI, S.; SILLANPÄÄ, M.; GANG-JUAN, L.; WU, J. J.; SWAMINATHAN, M. Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. **International Journal of Photoenergy**, vol. 2014, p. 1-21, Article ID: 821674, 2014. DOI: 10.1155/2014/821674.

NAS, B.; DOLU, T.; ATES, H.; ARGUN, M. E.; YEL, E. Treatment alternatives for micropollutant removal in wastewater. **Sujest**, v. 5, n. 2, 2017. (ISSN: 2147-9364) DOI: 10.15317/Scitech.2017.77.

NICK, K.; SCHOLER, H.F.; MARK, G.; SOYLEMEZ, T.; AKHLAQ, M.S.; SCHUCHMANN, H.-P.; VON SONNTAG, C. Degradation of some triazine herbicides by UV radiation such as used in the UV disinfection of drinking water. **Journal of Water Supply: Research Technology - Aqua**, v. 41, n. 2, p. 82-87, 1992.

NOVARETTI, M. C. Z.; AQUINO, S.; PISCOPO, M.R. Controle de vendas de antibióticos no Brasil: Análise do efeito dos atos regulatórios no uso abusivo pelos consumidores. **Revista Acadêmica São Marcos**, Alvorada, ano 4, n.2, p.25-39, jul/dez. 2014.

O'NEILL, J. **Tackling Drug-Resistant Infections Globally: Final Report and Recommendations**. Review on Antimicrobial Resistance, 2016. Disponível em: <[http://amr-review.org/sites/default/files/160518\\_Final%20paper\\_with%20cover.pdf](http://amr-review.org/sites/default/files/160518_Final%20paper_with%20cover.pdf)> Acesso em 17.03.2018.

OLIVEIRA, I. S.; VIANA, L.; VERONA, C.; FALLAVENA, V. L.; V. AZEVEDO, C. M.; N. PIRES, M. Alkydic resin wastewaters treatment by fenton and photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, n. 146, p. 564-568, 2007.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Science of the Total Environment**, n. 409, p. 4141-4166, 2011.

OPRIS, O.; SORAN, M-L.; COMAN, V.; COPACIU, F.; RISTOIU, D. Determination of some frequently used antibiotics in waste waters using solid phase extraction followed by high performance liquid chromatography with diode array and mass spectrometry detection. **Central European Journal of Chemistry**. v.11, n. 8, p. 1343–1351, 2013.

OTURAN, M.; A. AARON, J. Advanced Oxidation Processes in water/wastewater treatment: principles and applications - A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, n. 44, p. 2577-2641, 2014.

PAPADOSIFOU, V.; TYROVOLA K.; XEKOUKOULOTAKIS, N., P. **Comparative study of ceftriaxone removal by UVc photolysis and UVc based oxidation processes (UVc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UVc/PS)**. 15th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece, 31 August to 2 September 2017

PEREIRA, L., C., O.; ROSSO, T.; CAMPOS, J., C.; GIORDANO, G. Fenton's reagent application in the domestic sewers disinfection. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**: v. 6, n. 1, 2011

PETROVIC, M.; GONZÁLEZ, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **Trends in Analytical Chemistry**, n. 22, p. 685-96, 2003.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006. DOI: 10.1080/10643380500326564.

POMATI, F.; CASTIGLIONI, S.; ZUCCATO, E.; FANELLI, R.; VIGETTI, D.; ROSSETTI, C.; CALAMARI, D. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells. **Environmental Science Technology**, v. 40, n. 7, p. 2442-2447, 2006.

PUDDOO, H.; NITHYANANDAM, R.; NGUYENHUYNH, T. Degradation of the antibiotic ceftriaxone by fenton oxidation process and compound analysis. **Journal of Physical Science**, v. 28, n. 3, p. 95-114, 2017.

RAFRAF, I. D.; LEKUNBERRI, I.; SÀNCHEZ-MELSIÓ, A.; AOUNI, M.; BORREGO, C. M.; BALCÁZAR, J. L. Abundance of antibiotic resistance genes in five municipal wastewater treatment plants in the Monastir Governorate, Tunisia. **Environmental Pollution**, n. 219, p. 353-358, 2016.

REUNGOAT, J.; ESCHER, B.I.; MACOVA, M.; KELLER, J. Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. **Water Research**, v. 45, n. 9, p. 2751-2762, 2011.

RIVAS, F.; J. BELTRAN, F.; J. FRADES, J.; BRUXEDA, P. Oxidation of *P*-Hydroxybenzoic Acid by Fenton's Reagent. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 387-396, 2001.

RODRIGUEZ, M. **Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: degradation, mineralization and biodegradability enhancement.** Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química e Metalurgia da Universidade de Barcelona. Barcelona, 2002.

RUPPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. The photo-Fenton reaction - an effective photochemical wastewater treatment process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, n. 73, p. 75-18, 1993.

SACAMOTO, P., H. **Avaliação dos processos fenton e fotofenton aplicado no tratamento de um efluente sintético contendo o antibiótico amoxicilina.** Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Mestrado Profissionalizante em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, 2014.

SAHAR, E.; MESSALEM, R.; CIKUREL, H.; AHARONI, A.; BRENNER, A.; GODEHARDT, M. et al. Fate of antibiotics in activated sludge followed by ultrafiltration (CAS-UF) and in a membrane bioreactor (MBR). **Water Research**, v. 45, n. 16, p. 4827-36, 2011.

SANDERSON, H.; JOHNSON, D. J.; WILSON, C. J.; BRANIN, R. A.; SOLOMON, K. R. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. **Toxicology Letters**, n. 144, p. 383-395, 2003.

SANDERSON, H.; JOHNSON, D. J.; REITSMA, T.; ABRAIN, R. A.; WILSON, C. J.; SOLOMON, K. R. Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surface waters. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 39, n. 2, p. 158-183, april 2004.

SANTOS, L. V. S.; MEIRELES, A.; M. LANGE, L. C. Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Environmental Management**, n. 154, p. 8-12, 2015.

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; PULGARÍN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. **Catalysis Today**, n. 76, p. 301-15, 2002.

SARRIA, V.; KENFACK, S.; GUILLOD, O.; PULGARIN, C. An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, n.159, p. 89-99, 2003.

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

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F.; Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. **Environmental Progress**. v.14, n. 2, p.88-103, 1995.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: II. Recent illustrations and experiences. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, n. 2, p. 374-81, 1997.

SENGUPTA, S.; CHATTOPADHYAY, M. K.; GROSSART, H. P. The multifaceted roles of antibiotics and antibiotic resistance in nature. **Frontiers in Microbiology**, v. 4, article 47, p. 1-13, march, 2013.

SINGER, R. S.; FINCH, R.; WEGENER, H. C.; BYWATER, R.; WALTERS, J.; LIPSITCH, M. Antibiotic resistance - the interplay between antibiotic use in animals and human beings. **The Lancet Infectious Diseases**, v. 3, p. 47-51, 2003.

SINGER, A. C.; SHAW, H.; RHODES, V.; HART, A. Review of antimicrobial resistance in the environment and its relevance to environmental regulators. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, article 1728, p. 1-22, 2016.

SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Diagnóstico dos serviços de água e esgotos 2016**. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, Ministério das Cidades, 2018.

SPIVAK, E., S.; HANSON, K., E. Candida auris: an Emerging Fungal Pathogen. **Journal of Clinical Microbiology**, v. 56, n.2, pg. 1588-17, 2018.

SOLARCHEM ENVIRONMENTAL SYSTEMS. **The UV-Oxidation Handbook**. Markham, Ontario, CA, 1994.

SOUZA, R., C; **Determinação de fármacos em mananciais do estado de São Paulo e estudo da sua ecotoxicidade sobre a cianobactéria *Microcystis aeruginosa***. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Programa de Pós-Graduação em Toxicologia e Análises Toxicológicas. São Paulo, 2017.

SUÁREZ, S.; LEMA, J.M.; OMIL, F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation. **Bioresource Technology**, n. 100, pp. 2138-2146, 2009.

TAMBOSI, J. L.; YAMANAKA, L. Y.; JOSÉ, H. J.; MUNIZ MOREIRA, R. F. P. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). **Quimica Nova**, v. 33, n. 2, p. 411-420, 2010.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.; STENSEL, H. **Wastewater engineering**. New York: Metcalf & Eddy Inc. 2003.

VALLEJO, M.; SAN ROMÁN, M. F.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, n. 119, p. 44-56, 2015.

WANG, Y.; RODDICK, A.; FAN, L. Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. **Chemosphere**, n. 185, pg. 297-308, 2017.

WASEEM, H.; WILLIAMS, M. R.; STEDTFELD, R. D.; HASHSHAM, S. A. Antimicrobial resistance in the environment. **Water Environment Research**, v. 89, n. 10, p. 921-941, 2017.

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental Science and Technology**, v.39 (17), p. 6649-6663, 2005.

WHO – World Health Organization. **Global Action Plan on Antimicrobial Resistance**, 2015. Disponível em: [http://www.wpro.who.int/entity/drug\\_resistance/resources/global\\_action\\_plan\\_eng.pdf](http://www.wpro.who.int/entity/drug_resistance/resources/global_action_plan_eng.pdf) (acesso em 17/03/2018)

WHO – World Health Organization, Regional Office for Europe. **Antimicrobial Medicines Consumption Network**. Copenhagen, Denmark, 2017. Disponível em <<http://apps.who.int/medicinedocs/documents/s23195en/s23195en.pdf>> Acesso em 09/09/2018.

WHO - World Health Organization. **World Health Day**. Disponível em: <http://www.who.int/world-health-day/2011/en> (acesso em 03.03.2018).

WHO - World Health Organization. **Guidelines on Use Of Medically Important Antimicrobials in Food-Producing Animals**, 2018. Disponível em <<http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/258970/9789241550130-eng.pdf;jsessionid=80DC0B0FEADECD3B2E36509DA699C751?sequence=1>> Acesso em 26/08/2018.

WHO CCDSM - Collaborating Centre for Drug Statistics Methodology. **ATC/DDD Index 2018**. Disponível em <[https://www.whocc.no/atc\\_ddd\\_index/](https://www.whocc.no/atc_ddd_index/)>, Acesso em 25/11/2018.

WHO RSAC. **Report Surveillance of Antibiotic Consumption 2016-2018 – Early implementation**. World Health Organization, Geneva, 2018.

YUFEI, W. Y.; FELICITY, A.; RODDICK, F. A.; FAN, L. Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. **Chemosphere**, n. 185, p.297-308, 2017.



# APÊNDICES

APÊNDICE 1 – Tabelas de resultados do ensaio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Tabela 18 – Resultados do ensaio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em concentração de 150 mg.L<sup>-1</sup>.

Tempo (min)	COT médio (mg.L <sup>-1</sup> )
0	9,56
2	9,82
5	9,35
10	10,02
20	10,18
30	10,23
40	9,64
50	9,52
60	9,79
80	9,48
100	10,63
120	10,21

Fonte: O Autor, 2019

## APÊNDICE 2 – Tabelas de resultados do ensaio ultravioleta (UV)

Tabela 19 – Resultados do ensaio ultravioleta

Tempo (min)	pH	T(°C)	COT (mg.L <sup>-1</sup> )	COT (mg.L <sup>-1</sup> )	COT médio (mg.L <sup>-1</sup> )	Desvio Padrão COT	CV COT
0	5,48	27,0	10,400	9,702	10,051	0,349	3,47%
2	5,40	27,1	9,669	9,686	9,678	0,008	0,09%
5	5,45	27,5	11,390	9,770	10,580	0,810	7,66%
10	5,55	28,0	9,154	9,541	9,348	0,194	2,07%
20	5,57	29,1	9,234	9,686	9,460	0,226	2,39%
30	5,52	30,1	10,190	9,253	9,722	0,469	4,82%
40	5,45	31,1	11,190	9,240	10,215	0,975	9,54%
50	5,25	32,0	9,129	9,498	9,314	0,185	1,98%
60	5,03	32,7	8,809	8,927	8,868	0,059	0,67%
80	4,77	34,0	8,658	8,761	8,710	0,051	0,59%
100	4,39	35,0	8,643	8,286	8,465	0,179	2,11%
120	4,37	35,9	8,469	8,511	8,490	0,021	0,25%

Fonte: O Autor, 2019

## APÊNDICE 3 – Tabelas de resultados do POA Fenton

Tabela 20 – Resultados do POA Fenton com concentração de 70 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	COT médio	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão COT	Desvio padrão Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CV COT	CV residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	11,631	70,000	0,418	0,000	0,60%	0,00%
2	10,567	45,805	0,950	0,568	2,07%	1,24%
5	10,615	45,493	0,354	1,086	0,78%	2,39%
10	10,341	47,037	0,056	0,474	0,12%	1,01%
20	10,326	46,726	0,240	0,377	0,51%	0,81%
30	10,231	46,307	0,095	1,769	0,21%	3,82%
40	10,508	46,344	0,498	0,687	1,08%	1,48%
50	10,726	46,762	0,378	0,822	0,81%	1,76%
60	10,535	45,436	0,278	0,520	0,61%	1,14%
80	10,493	46,305	0,286	1,536	0,62%	3,32%
100	10,776	46,767	0,306	0,759	0,65%	1,62%
120	10,699	46,213	0,505	0,432	1,09%	0,94%

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 21 – Resultados do POA Fenton com concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	COT médio	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão COT	Desvio padrão Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CV COT	CV residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	10,366	100,000	0,651	0,000	0,65%	0,00%
2	9,462	61,643	0,388	2,755	0,63%	4,47%
5	9,365	65,739	0,464	1,147	0,71%	1,74%
10	9,090	66,848	0,566	1,544	0,85%	2,31%
20	9,526	66,069	0,147	0,545	0,22%	0,82%
30	9,607	65,426	0,232	1,322	0,35%	2,02%
40	9,596	66,645	0,322	0,442	0,48%	0,66%
50	9,751	65,404	0,054	1,560	0,08%	2,39%
60	9,802	65,821	0,149	1,454	0,23%	2,21%
80	9,666	64,319	0,127	0,292	0,20%	0,45%
100	9,794	64,008	0,119	0,796	0,19%	1,24%
120	9,664	64,739	0,079	0,790	0,12%	1,22%

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 22 – Resultados do POA Fenton com concentração de 150 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	COT médio	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão COT	Desvio padrão Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CV COT	CV residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	10,743	150,000	0,156	0,000	0,10%	0,00%
2	8,641	101,691	0,495	1,320	0,49%	1,30%
5	8,130	102,589	0,387	0,754	0,38%	0,73%
10	6,686	100,582	0,203	0,335	0,20%	0,33%
20	5,735	98,480	0,085	0,356	0,09%	0,36%
30	5,423	97,125	0,109	0,561	0,11%	0,58%
40	5,405	93,117	0,131	0,521	0,14%	0,56%
50	5,871	90,830	0,374	0,124	0,41%	0,14%
60	5,729	88,110	0,355	0,470	0,40%	0,53%
80	6,136	86,140	0,124	0,477	0,14%	0,55%
100	5,899	82,338	0,128	0,207	0,16%	0,25%
120	6,059	80,599	0,130	0,408	0,16%	0,51%

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 23 – Resultados do POA Fenton com concentração de 150 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e relação 1:10 de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	COT médio	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão COT	Desvio padrão Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CV COT	CV residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	10,734	150,000	0,421	0,000	0,28%	0,00%
2	9,434	119,370	0,389	6,617	0,33%	5,54%
5	9,389	119,935	0,241	3,564	0,20%	2,97%
10	9,785	121,375	0,691	1,632	0,57%	1,34%
20	9,629	120,620	0,617	1,657	0,51%	1,37%
30	9,773	118,520	0,682	0,351	0,58%	0,30%
40	9,597	120,090	0,344	0,984	0,29%	0,82%
50	9,586	116,140	0,209	2,811	0,18%	2,42%
60	10,055	117,815	0,432	0,756	0,37%	0,64%
80	10,240	116,275	0,295	0,898	0,25%	0,77%
100	10,252	112,950	0,299	1,227	0,26%	1,09%
120	9,869	113,130	0,126	0,653	0,11%	0,58%

Fonte: O Autor, 2019.

APÊNDICE 4 – Tabelas de resultados do POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVTabela 24 – Resultados do POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV com concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	COT médio	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão COT	Desvio padrão Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CV COT	CV residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	10,950	10,000	0,060	0,000	0,60%	0,00%
2	10,890	9,760	0,090	0,360	0,92%	3,69%
5	10,685	9,560	0,035	0,580	0,37%	6,07%
10	10,540	9,180	0,000	0,820	0,00%	8,93%
20	10,445	9,130	0,145	0,010	1,59%	0,11%
30	10,050	7,970	0,140	1,830	1,76%	22,96%
40	9,653	7,000	0,139	0,000	1,98%	0,00%
50	9,485	6,530	0,067	0,030	1,03%	0,46%
60	9,443	5,520	0,185	0,200	3,35%	3,62%
80	9,153	3,940	0,172	0,020	4,38%	0,51%
100	8,252	2,620	0,027	0,080	1,05%	3,05%
120	7,636	1,610	0,021	0,130	1,30%	8,07%

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 25 – Resultados do POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV com concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	COT médio	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão COT	Desvio padrão Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CV COT	CV residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	10,875	50,000	0,025	0,000	0,05%	0,00%
2	10,880	49,250	0,000	0,090	0,00%	0,18%
5	10,435	49,110	0,045	0,090	0,09%	0,18%
10	10,068	47,840	0,293	0,140	0,61%	0,29%
20	9,271	44,710	0,013	0,130	0,03%	0,29%
30	8,260	41,240	0,116	0,080	0,28%	0,19%
40	7,500	37,220	0,116	0,360	0,31%	0,97%
50	6,681	32,350	0,157	0,250	0,49%	0,77%
60	5,693	28,650	0,259	0,310	0,90%	1,08%
80	5,232	20,350	0,172	0,030	0,85%	0,15%
100	4,757	14,340	0,277	0,200	1,93%	1,39%
120	4,145	9,910	0,138	0,210	1,39%	2,12%

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 26 – Resultados do POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV com concentração de 70 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	COT médio	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão COT	Desvio padrão Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CV COT	CV residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	10,240	70,000	0,010	0,000	0,01%	0,00%
2	10,160	65,518	0,030	0,048	0,05%	0,07%
5	10,040	65,294	0,030	0,514	0,05%	0,79%
10	9,344	64,118	0,069	1,146	0,11%	1,79%
20	8,649	59,390	0,037	0,323	0,06%	0,54%
30	7,468	54,178	0,038	0,681	0,07%	1,26%
40	6,604	49,313	0,011	0,361	0,02%	0,73%
50	5,946	44,513	0,021	0,208	0,05%	0,47%
60	5,417	38,354	0,013	0,546	0,03%	1,42%
80	4,537	28,386	0,011	0,259	0,04%	0,91%
100	3,986	19,277	0,124	0,401	0,64%	2,08%
120	3,707	13,223	0,006	0,273	0,04%	2,06%

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 27 – Resultados do POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV com concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	COT médio	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão COT	Desvio padrão Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CV COT	CV residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	11,120	100,000	0,110	0,000	0,11%	0,00%
2	11,130	87,910	0,040	1,810	0,05%	2,06%
5	10,995	84,810	0,075	2,750	0,09%	3,24%
10	10,295	81,680	0,045	1,080	0,06%	1,32%
20	9,056	77,290	0,298	2,190	0,39%	2,83%
30	7,895	66,300	0,031	1,160	0,05%	1,75%
40	6,768	58,350	0,124	0,090	0,21%	0,15%
50	6,356	48,740	0,195	0,780	0,40%	1,60%
60	5,951	40,220	0,501	0,120	1,24%	0,30%
80	4,959	25,310	0,088	0,150	0,35%	0,59%
100	4,564	16,030	0,089	0,330	0,55%	2,06%
120	4,454	8,520	0,333	1,060	3,90%	12,44%

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 28 – Resultados do POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV com concentração de 150 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	COT médio	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão COT	Desvio padrão Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CV COT	CV residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	0	11,120	100,000	0,110	0,20%	0,00%
2	2	11,130	87,910	0,040	0,01%	0,27%
5	5	10,995	84,810	0,075	0,07%	0,08%
10	10	10,295	81,680	0,045	0,16%	0,35%
20	20	9,056	77,290	0,298	0,06%	0,67%
30	30	7,895	66,300	0,031	0,08%	0,43%
40	40	6,768	58,350	0,124	0,08%	0,03%
50	50	6,356	48,740	0,195	0,19%	0,56%
60	60	5,951	40,220	0,501	0,17%	0,59%
80	80	4,959	25,310	0,088	0,11%	0,75%
100	100	4,564	16,030	0,089	0,03%	0,94%
120	120	4,454	8,520	0,333	0,07%	0,10%

Fonte: O Autor, 2019.



## APÊNDICE 5 – Tabelas de resultados do POA Fenton/UV

Tabela 29 – Resultados do POA Fenton/UV com concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	COT médio	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão COT	Desvio padrão Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CV COT	CV residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	10,711	50,000	0,256	0,000	0,51%	0,00%
2	10,267	36,055	0,074	0,315	0,21%	0,87%
5	9,631	34,391	0,156	0,245	0,45%	0,71%
10	9,264	30,083	0,033	0,050	0,11%	0,17%
20	8,219	23,348	0,168	0,121	0,72%	0,52%
30	6,905	17,558	0,134	0,075	0,76%	0,43%
40	6,026	13,493	0,228	0,051	1,69%	0,37%
50	5,137	10,601	0,192	0,096	1,81%	0,91%
60	4,761	8,587	0,023	0,249	0,27%	2,90%
80	4,145	5,221	0,114	0,066	2,18%	1,26%
100	3,733	3,330	0,057	0,094	1,70%	2,83%
120	3,618	2,423	0,081	0,054	3,33%	2,21%

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 30 – Resultados do POA Fenton com concentração de 70 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	COT médio	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão COT	Desvio padrão Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CV COT	CV residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	11,552	70,000	0,815	0,000	1,16%	0,00%
2	10,887	52,898	0,128	0,698	0,24%	1,32%
5	10,355	50,357	0,315	0,480	0,63%	0,95%
10	10,216	44,236	0,067	0,500	0,15%	1,13%
20	8,800	35,250	0,095	0,181	0,27%	0,51%
30	7,993	27,672	0,245	0,585	0,89%	2,12%
40	6,784	22,314	0,077	0,059	0,34%	0,26%
50	6,377	17,291	0,163	0,286	0,94%	1,66%
60	5,882	13,489	0,562	0,219	4,17%	1,63%
80	4,404	8,244	0,060	0,170	0,73%	2,06%
100	4,289	5,128	0,122	0,129	2,37%	2,51%
120	4,375	3,679	0,343	0,074	9,34%	2,01%

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 31 – Resultados do POA Fenton/UV com concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	COT médio	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão COT	Desvio padrão Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CV COT	CV residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	9,796	100,000	0,531	0,000	0,53%	0,00%
2	8,574	74,419	0,136	0,683	0,18%	0,92%
5	7,320	67,742	0,049	0,346	0,07%	0,51%
10	7,144	60,610	0,028	2,219	0,05%	3,66%
20	5,810	49,161	0,091	0,182	0,19%	0,37%
30	5,502	38,795	0,007	0,319	0,02%	0,82%
40	5,024	30,017	0,019	0,311	0,06%	1,03%
50	4,489	23,344	0,065	0,115	0,28%	0,49%
60	4,100	17,265	0,053	0,105	0,31%	0,61%
80	3,480	9,929	0,015	0,122	0,15%	1,23%
100	3,320	5,985	0,075	0,130	1,26%	2,17%
120	3,201	4,230	0,049	0,055	1,15%	1,29%

Fonte: O Autor, 2019.

Tabela 32 – Resultados do POA Fenton/UV com concentração de 150 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e relação 1:5 de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	COT médio	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio [mg.L <sup>-1</sup> ]	Desvio Padrão COT	Desvio padrão Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CV COT	CV residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	9,671	150,000	0,492	0,000	0,33%	0,00%
2	9,412	96,203	0,040	0,094	0,04%	0,10%
5	8,084	94,425	0,276	0,383	0,29%	0,41%
10	6,295	87,428	0,047	1,987	0,05%	2,27%
20	5,505	67,355	0,059	2,039	0,09%	3,03%
30	5,081	50,764	0,021	0,599	0,04%	1,18%
40	4,469	38,861	0,160	0,710	0,41%	1,83%
50	4,291	29,090	0,038	0,388	0,13%	1,33%
60	3,890	21,550	0,035	0,990	0,16%	4,59%
80	3,374	11,402	0,086	0,144	0,75%	1,27%
100	3,246	6,509	0,087	0,262	1,33%	4,02%
120	3,129	4,812	0,049	0,058	1,03%	1,20%

Fonte: O Autor, 2019.