LETICIA VERDICCHIO

**Reúso de água e aquicultura: inativação de fármacos e interferentes endócrinos
pelo processo foto-Fenton solar**

Versão Original

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

São Carlos

2017

VERDICCHIO, L. **Reúso de água e aquicultura: inativação de fármacos e interferentes endócrinos pelo processo foto-Fenton solar**. 2017. 70 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

A todos que me mostraram que o coração conhece (e muito bem) o significado de
para sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Creusa e Fernando, pelo amor e apoio fundamentais para a conclusão desta Dissertação. Também à minha irmã, Marina, e a todos os meus familiares que sempre me deram força e esperança para continuar.

Ao Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo, agradeço pela orientação, conhecimento compartilhado e pelo apoio fundamental para a realização deste Mestrado.

Agradeço ao Arley, aos demais alunos do Croma e ao Prof. Dr. Álvaro por doarem tão generosamente o tempo de vocês e me ajudarem com os assuntos cromatográficos. Muito obrigada.

Sou grata a todos os técnicos do IQSC que colaboraram com este projeto: Milton, Toninho, Ednelson e Alex, da oficina mecânica do IQSC, que contribuíram na execução do reator com tanta qualidade e atenção; ao Edinho e Milton, da oficina de vidros; à Elaine e ao Guilherme, do Croma. Em especial, agradeço à Shirlei e à Vânia que estão sempre pertinho de nós do LDTAmb, muito obrigada pela amizade de vocês e por toda ajuda!

Agradeço aos meus companheiros de laboratório que colaboraram e animaram tanto os meus dias: Ana, Fellipe (Appa), Luis Felipe, Maykel, Pedro (Dorado), Rafa, Rodrigo, Thiago e Vanessa. Vocês sempre vão estar no meu coração!

Muito amor e gratidão às minhas amigas que me aguentam com tanta coragem desde os tempos de UFSCar: Carla e Suysia (maravilhosas e ao meu lado desde 2007); Marina, Mônica e Tuanny que estão sempre comigo, apoiando, abraçando e planejando encontros para acabarmos com a saudade! A amizade de todas vocês me fortalece e enche meu coração de alegria.

Agradeço ao IQSC por toda estrutura e a Capes pela bolsa de estudo, tornando possível a realização deste Mestrado.

Por fim, quero agradecer a todos que passaram pela minha vida e deixaram um pedacinho de saudade. Há em mim um pouco de cada coisa que aprendi com vocês, obrigada de coração!

RESUMO

VERDICCHIO, L. **Reúso de água e aquicultura: inativação de fármacos e interferentes endócrinos pelo processo foto-Fenton solar**. 2017. 70 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Atualmente, a presença de poluentes em concentrações na faixa de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ nos diferentes tipos de água é uma grande preocupação ambiental porque podem apresentar efeitos nocivos aos seres vivos e os sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto não são eficientes em removê-los. Os processos oxidativos avançados (POA) são considerados métodos eficazes para a degradação desse tipo de contaminantes e podem ser utilizados para tratar efluentes com a finalidade de reúso em diferentes aplicações como, por exemplo, agricultura ou aquicultura. Assim, o objetivo desta Dissertação foi avaliar a inativação de fármacos e interferentes endócrinos, em um reator tipo coletor parabólico composto, pelo processo foto-Fenton mediado por radiação solar em efluente de estação de tratamento de esgoto. Primeiramente, foi construído o reator, estabelecida a extração em fase sólida como a técnica aplicada para o preparo das amostras a serem analisadas por CLAE/DAD e desenvolvido o método para identificação de sete contaminantes (sulfatiazol, sulfamezarina, sulfadimetoxina, sulfametoxazol, metilparabeno, propilparabeno e naproxeno) no efluente de estação de tratamento de esgoto. Na sequência, foram realizados experimentos com o intuito de otimizar o tratamento e estabeleceram-se as concentrações de H_2O_2 e ferro(III). Por fim, foram realizados ensaios cinéticos e, adicionalmente, testes ecotoxicológicos para avaliar a ecotoxicidade do efluente antes e depois de 300 min do tratamento foto-Fenton solar. Os resultados mostraram que mesmo após 300 min de reação não houve a completa degradação dos contaminantes, entretanto, o efluente tratado não se mostrou prejudicial aos organismos *Daphnia similis* e *Lactuca sativa*.

Palavras-chave: Foto-Fenton solar. Reator CPC. Contaminantes emergentes.

ABSTRACT

VERDICCHIO, L. **Water reuse and aquaculture: inactivation of pharmaceuticals and endocrine disruptors by the solar photo-Fenton process.** 2017. 70 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Currently, the presence of pollutants in concentrations ranging from ng L^{-1} to $\mu\text{g L}^{-1}$ in different types of waters constitutes a major environmental concern as they can be harmful to living beings and conventional water and wastewater treatment systems are not efficient in removing them. Advanced oxidation processes are effective methods for the degradation of this type of contaminants and can be applied to wastewater treatments for beneficial water reuse purposes such as agriculture or aquaculture. Thus, the aim of this study was to evaluate the inactivation of some pharmaceuticals and endocrine disruptors, by using a compound parabolic collector reactor, by solar photo-Fenton in municipal wastewater treatment plant effluent. First of all, the reactor was constructed, solid phase extraction (SPE) was determined as the technique used to prepare the samples to be analyzed by HPLC/DAD and the methodology to identify the seven contaminants (sulfathiazole, sulfamerazine, sulfadimethoxine, sulfamethoxazole, methylparaben, propylparaben, and naproxen) in the WWTP effluent was developed. Then, experiments were carried out with the purpose of optimizing the treatment and the concentrations of H_2O_2 and iron(III) were established. Finally, kinetic tests and, additionally, ecotoxicological assays were carried out to evaluate the effluent ecotoxicity before and after 300 min of the solar photo-Fenton treatment. It has been observed that even after 300 min of reaction there was an incomplete degradation of the pollutants, however, the treated effluent was not harmful to the test-organisms *Daphnia similis* and *Lactuca sativa*.

Keywords: Solar photo-Fenton. CPC reactor. Emerging contaminants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Analitos selecionados para o estudo de degradação: (a) sulfatiazol, (b) sulfamezarina, (c) sulfadimetoxina, (d) sulfametoxazol, (e) metilparabeno, (f) propilparabeno e (g) naproxeno.....	11
Figura 2 – Algumas configurações de um reator solar: (a) Não concentrador; (b) Concentrador (PTC); e (c) Coletor Parabólico Composto (CPC).....	17
Figura 3 – Reflectância de alguns materiais.....	18
Figura 4 – Representação esquemática do sistema de degradação solar.....	27
Figura 5 – Fêmea embrionada de <i>Daphnia similis</i>	28
Figura 6 – Morfologia da plântula de alface.....	30
Figura 7 – Geometria da involuta de um reator CPC.....	32
Figura 8 – (a) Perfil da involuta do reator e (b) exemplificação do posicionamento do tubo de borossilicato na involuta e (c) Detalhamento da estrutura do reator.....	33
Figura 9 – Transmissão da luz em vidro borossilicato.....	34
Figura 10 – Fotos do reator CPC. Vistas (a) lateral, (b) frontal e (c) superior; e (d) detalhe da involuta.....	34
Figura 11 – Cromatogramas obtidos para solução padrão de: (a) metilparabeno; (b) propilparabeno; (c) naproxeno; (d) sulfamerazina; (e) sulfametoxazol; (f) sulfadimetoxina e (g) sulfatiazol.....	36
Figura 12 – Curvas de calibração: (a) sulfatiazol, (b) sulfamezarina, (c) sulfadimetoxina, (d) sulfametoxazol, (e) metilparabeno, (f) propilparabeno e (g) naproxeno.....	38
Figura 13 – Cinéticas de degradação: (a) sulfonamidas, (b) parabenos e (c) naproxeno.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Destinos não potáveis de águas de reúso.....	5
Tabela 2 – Classificação dos processos oxidativos avançados.....	13
Tabela 3 – Matriz do planejamento fatorial 2^2	25
Tabela 4 – Condições utilizadas na CLAE com coluna Zorbax ODS (4,6 mm × 250 mm × 5 µm), 20 µL de volume de injeção e vazão de fase móvel igual a 1,0 mL min ⁻¹	35
Tabela 5 – Linearidade, limites de detecção e quantificação e precisão.....	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivos Específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	Água de Reúso	18
3.2	Contaminantes Emergentes	20
3.3	Fármacos e Interferentes Endócrinos no Ambiente	21
3.4	Processos Oxidativos Avançados (POA)	26
3.4.1	Processos Fenton e foto-Fenton	27
3.5	Reator Solar CPC	30
3.6	Ensaio ecotoxicológicos	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada ao Detector de Arranjo de Diodos (CLAE-DAD)	35
4.2	Extração em Fase Sólida (SPE).....	36
4.3	Validação do método.....	36
4.3.1	Linearidade.....	36
4.3.2	Limites de Detecção e Quantificação.....	37
4.3.3	Precisão	37
4.4	Otimização do tratamento	38
4.4.1	Planejamento fatorial.....	38
4.4.2	Procedimento experimental.....	39
4.5	Cinética de degradação.....	41
4.6	Ensaio de ecotoxicidade e de atividade antimicrobiana	42
4.6.1	Ensaio de ecotoxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>	42
4.7	Ensaio de ecotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i>	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Reator CPC solar.....	45
5.2	Validação do método.....	49
5.2.1	Linearidade, limites de detecção e quantificação e precisão	49
5.3	Otimização do tratamento	53
5.4	Cinética de degradação.....	54
5.5	Ensaio de ecotoxicidade e de atividade antimicrobiana	57
5.5.1	Ensaio de ecotoxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>	57
5.5.2	Ensaio de ecotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i>	58
5.6	Ensaio de atividade antimicrobiana.....	59

5.6.1	Viabilidade de Escherichia coli.....	59
6	CONCLUSÕES	60
7	REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações do século XXI é a escassez de água que já afeta mais de 40% da população mundial. Os recursos hídricos são finitos e esse tema é constante em discussões internacionais, pois o acesso à água deve ser universal e sua carência pode provocar mortes e conflitos entre nações. De acordo com a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), a poluição das águas combinada com seu consumo excessivo e as alterações climáticas poderão reduzir nas próximas décadas a disponibilidade de água em várias regiões do mundo, especialmente em países em desenvolvimento (FAO, 2015).

A escassez de água e a poluição encontrada nela tem propiciado, nos últimos anos, o desenvolvimento de pesquisas direcionadas aos tratamentos de esgoto com vistas ao seu reúso. Ao mesmo tempo, o desenvolvimento de técnicas analíticas altamente sensíveis permite detectar com exatidão determinados poluentes em esgotos industriais e sanitários. Esses poluentes (pesticidas, fármacos e interferentes endócrinos) são facilmente detectados em matrizes aquosas e são chamados de micropoluentes devido às baixas concentrações (nano ou microgramas por litro) nas quais se encontram no meio ambiente (CARRA et al., 2014a).

Os principais tipos de reúso do esgoto sanitário, principalmente para aplicações não-potáveis, são: irrigação agrícola, aquicultura, reabastecimento de águas superficiais e subterrâneas, reúso industrial, urbano e recreacional.

Para que seja possível fazer um reúso seguro do esgoto sanitário, é necessária a remoção dos micropoluentes até concentrações que não representem riscos potenciais à saúde e/ou causem impactos ao meio ambiente. Estudos mostram que os tratamentos convencionais empregados nas estações de tratamento de esgoto e de água para consumo humano não removem completamente fármacos e compostos classificados como interferentes endócrinos. Sendo assim, outros processos de tratamento estão sendo investigados (BILA; DEZOTTI, 2007).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido extensivamente estudados devido ao seu potencial como alternativas ou complementos aos processos convencio-

nais de tratamento de esgoto. Eles são caracterizados pela geração *in situ* do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) que é uma espécie extremamente reativa e pouco seletiva (MELO, 2009).

A utilização de POA baseados no aproveitamento da radiação solar no tratamento de esgoto vem sendo proposta tendo em vista seu baixo custo, principalmente em países com elevado grau de incidência de radiação solar. O processo foto-Fenton, quando utilizado o ferrioxalato e a luz solar, é de 25 a 45 vezes mais eficiente na degradação de poluentes orgânicos do que os processos $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ou $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (SAFARZADEHAMIRI et al., 1996a,b; PIGNATELLO et al., 1999).

Tendo em vista esse cenário, a proposta deste estudo é investigar a inativação de alguns fármacos e interferentes endócrinos em efluente de estação de tratamento de esgoto. Foram selecionados dois parabenos (metil e propilparabeno) e também fármacos, de diferentes classes terapêuticas, cuja presença em efluentes de estações de tratamento de esgoto ou em águas superficiais, subterrâneas e até em água para abastecimento público é relatada: antibióticos (sulfatiazol, sulfamerazina, sulfadimetoxina, sulfametoxazol) e anti-inflamatório (naproxeno). O processo foto-Fenton solar, com adição de complexante de ferro, será o POA aplicado para o tratamento do efluente em um reator CPC projetado e construído para este estudo.

2 OBJETIVOS

Investigar a inativação de fármacos (sulfatiazol, sulfamerazina, sulfadimetoxina, sulfametoxazol, naproxeno) e interferentes endócrinos (metil e propilparabeno) em esgoto sanitário usando-se o processo foto-Fenton solar, com vistas ao reúso na irrigação agrícola e na aquicultura.

2.1 Objetivos Específicos

- ✓ Desenvolver e validar um método analítico para identificar e quantificar os fármacos e interferentes endócrinos selecionados;
- ✓ Estudar a degradação, pelo processo foto-Fenton, dos fármacos e interferentes endócrinos selecionados em um reator solar CPC, otimizando-se o seu desempenho com planejamentos experimentais;
- ✓ Avaliar a inativação dos fármacos e interferentes endócrinos selecionados através de:
 - Testes ecotoxicológicos – *Lactuca sativa* (irrigação); *Daphnia similis* (aquicultura);
 - Testes de atividade antimicrobiana – *Escherichia coli*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Água de Reúso

A água é fundamental para a vida e seu uso indispensável em diversas atividades humanas (abastecimento público e industrial, irrigação agrícola, atividades recreacionais etc.). Contudo, a contínua expansão demográfica e industrial tem como consequência o comprometimento deste recurso.

Segundo a edição de 2015 do Relatório das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento de Águas (*Water for a Sustainable World*), o progresso em cada uma das três dimensões do desenvolvimento sustentável — social, econômica e ambiental — está vinculado aos limites impostos pelos recursos hídricos e pela forma como esses recursos são gerenciados. Neste mesmo relatório há uma projeção de que em 2030, devido à expectativa do aumento da demanda por água em todos os setores, o planeta terá um déficit de 40% deste recurso (UNESCO, 2015).

Diante dessa projeção de déficit de água, faz-se necessário o desenvolvimento de estratégias capazes de tornar compatíveis o uso da água nas atividades humanas com a ideia de que os recursos hídricos são finitos. No Brasil, um dos instrumentos de gestão da água é o Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) que se baseia nos fundamentos de que a água é um bem de domínio público, um recurso natural limitado, dotado de valor econômico e, que em situações de escassez, o uso dos recursos hídricos é prioritariamente para o consumo humano e a dessedentação de animais (MMA, 2006).

Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) o reúso de água reduz a demanda sobre os mananciais devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior, tais como esgotos sanitários, efluentes de sistemas de tratamento de água e esgotos industriais, águas de drenagem agrícola e águas salobras (CETESB, 2013).

Após ser poluída, a água pode ser recuperada e reusada para vários fins benéficos.

A qualidade da água utilizada e o objeto específico do reúso estabelecerão os níveis de tratamento recomendados, os critérios de segurança a serem adotados e os custos de capital, de operação e de manutenção associados (HESPANHOL, 2008). A irrigação é a atividade dominante para o reúso em regiões agrícolas. Em regiões áridas, o objetivo do reúso da água é a recarga de aquíferos, enquanto que em países desenvolvidos economicamente, o reaproveitamento de águas para atividades industriais é o mais comum (ASANO et al., 1998 apud DUARTE, 2006).

Na Tabela 1 são apresentadas algumas aplicações possíveis de água de reúso. A água pode ser reutilizada de maneira direta ou indireta: o reúso indireto da água pode ou não ser planejado, enquanto o reúso direto sempre é um procedimento planejado.

Tabela 1 – Destinos não potáveis de águas de reúso.

Destino	Utilidade
Domésticos	Reserva contra incêndio; lavagens de veículos e de pisos; descarga sanitária; limpeza de tubulações de esgotos e de galerias de águas pluviais; controle de poeira; construção civil; e compactação do solo.
Industriais	Fluido de resfriamento, aquecimento e auxiliar; no preparo de soluções e reagentes químicos; operações de lavagem; geração de energia; rega de áreas verdes.
Aquíferos	Recarga gerenciada; controle de intrusão marinha e de recalques de subsolo; aumento da vazão em cursos de água.
Agrícola	Irrigação do plantio de alimentícios (milho, arroz, pimentão, alface) e de viveiros e de plantas ornamentais; proteção contra geadas.
Aquicultura	No cultivo de peixes ou plantas aquáticas para consumo humano e para animais.
Meio ambiente	Pesca; canoagem; esqui aquático; estabelecimentos recreativos; formação de represas e lagos.
Paisagística	Irrigação de parques, jardins, cemitérios, campos de golfe e campi universitários; sistemas decorativos aquáticos (chafarizes e espelhos d'água); lavagens de praças.

Fonte: OLIVEIRA et al., 2013, p. 151.

De acordo com a CETESB, os diversos tipos de reúso de água podem ser definidos conforme descrito a seguir: um reúso indireto não planejado ocorre quando a água, previamente utilizada em alguma atividade humana, é diluída naturalmente e reutilizada, de forma não intencional e não controlada, após ser descartada no meio ambiente. Já no reúso indireto planejado, os efluentes são tratados e descartados nos corpos d'água de forma planejada para uso controlado a jusante. Neste tipo de reúso, o indireto planejado, é importante que haja um controle de possíveis misturas com outros efluentes descartados, para que esses efluentes atendam ao mesmo requisito de qualidade de reúso desejado. Por fim, o reúso direto planejado ocorre quando os esgotos tratados são enviados diretamente do ponto onde são descartados até o seu local de reúso, ou seja, não há descarte no meio ambiente. Este é o tipo mais comum e sua aplicação pode ser encontrada na indústria ou na irrigação (CETESB, 2013).

3.2 Contaminantes Emergentes

O crescimento populacional e o aumento das atividades industriais, observados nas últimas décadas, têm promovido maior geração de resíduos que podem conter compostos tóxicos aos seres vivos, mesmo que estejam em baixas concentrações. Recentemente a comunidade científica tem dado mais atenção aos compostos conhecidos como contaminantes emergentes.

Contaminantes emergentes são substâncias cujas concentrações-limite seguras no meio ambiente ainda não estão reguladas. Apresentam potencial para causar efeitos adversos ao ecossistema e à saúde humana, podendo ser de origem natural ou sintética e, no meio aquático, encontram-se em concentração da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Devido à faixa de concentração nas quais esses contaminantes são encontrados, também costumam ser classificados como micropoluentes. Dentre os compostos pertencentes a esse grupo, estão os fármacos humanos e veterinários, produtos de higiene pessoal, surfactantes, plastificantes e vários aditivos industriais (DE LA CRUZ et al., 2012; BILA et al., 2007). Esses contaminantes podem resistir à degradação (biológica, fotoquímica etc.) e bioacumular, além de poderem ser mutagênicos e/ou cancerígenos.

Os esgotos sanitários, águas superficiais e esgotos industriais são matrizes ambientais complexas no que se refere à composição química. Fármacos, produtos de limpeza (desinfetantes e detergentes), hormônios sintéticos ou naturais e cafeína são alguns exemplos dos compostos encontrados nos efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETE).

A presença desses contaminantes nos efluentes tratados e em águas superficiais deve-se ao fato das ETE convencionais em operação atualmente não terem sido projetadas para removê-los e/ou à ausência de tratamento do esgoto gerado nas cidades. No Brasil, um pouco mais da metade dos municípios tem serviço de esgotamento sanitário por rede coletora e apenas 29% do total de municípios fazem tratamento do seu esgoto (IBGE, 2011).

3.3 Fármacos e Interferentes Endócrinos no Ambiente

Os produtos farmacêuticos encontrados em esgotos estão presentes na formulação de diversos medicamentos humanos e veterinários, como analgésicos, anti-inflamatórios, reguladores lipídicos, antidepressivos, agentes quimioterápicos antimicrobianos (antibióticos) e anticoncepcionais. Os fármacos são desenvolvidos para atuarem de maneira específica e alguns deles atuam de maneira persistente nos organismos sob tratamento terapêutico. Após serem administrados, os fármacos são excretados e atingem o meio ambiente depois de metabolizados por reações bioquímicas ou sem sofrer qualquer transformação (FENT et al., 2006; RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

A excreção dos fármacos ou de seus metabólitos é a principal fonte de contaminação de sistemas naturais, sendo que os antibióticos — usados na medicina veterinária, humana e em culturas aquáticas para prevenir infecções microbianas — representam a maior porcentagem dos produtos farmacêuticos consumidos. Além desses compostos atingirem todos os dias os corpos hídricos através da excreção, eles também podem ser provenientes do processo de produção da indústria farmacêutica e/ou do descarte de produtos com prazo de validade expirado (PETROVIC; BARCELÓ, 2006; KUMMERER, 2009).

Diversos estudos de monitoramento de fármacos em diferentes matrizes ambientais têm sido desenvolvidos desde a década de 1970, período no qual a presença de fármacos no meio ambiente começou a receber maior atenção. Esses estudos iniciais detectaram a presença de ácido clofíbrico em estações de tratamento de esgoto (ETE) nos Estados Unidos (HIGNITE; AZARNOFF, 1977). No Brasil, um dos primeiros estudos sobre fármacos no ambiente foi publicado por Stumpf e colaboradores (1999). Esse estudo detectou a presença de resíduos de reguladores lipídicos e anti-inflamatórios em amostras de água potável, rios de captação e em efluentes de ETE no estado do Rio de Janeiro.

O consumo de fármacos cresce a cada ano e gera preocupação a respeito dos seus possíveis efeitos sobre organismos não alvos. De acordo com dados da Pesquisa Industrial Anual do IBGE (PIA-IBGE), em 2013 havia 697 indústrias de fabricação de produtos farmoquímicos e farmacêuticos no país. Atualmente, o Brasil é o sexto maior mercado farmacêutico do mundo (SINDUSFARMA, 2015).

Os antibióticos compõem a categoria dos fármacos mais utilizados em tratamentos nas medicina humana e veterinária; eles têm sido detectados em afluentes e efluentes de ETE por serem compostos pouco biodegradáveis, mostrando certa persistência em condições aeróbias ou anaeróbias. Com o aumento no consumo desses fármacos, são relatados casos de resistência de bactérias a antibióticos e essa classe também pode ser capaz de inibir o crescimento de algas — fato preocupante por causar um desequilíbrio ecológico, pois as algas são a base da cadeia alimentar no ambiente aquático. Alguns micro-organismos são considerados indicadores efetivos no monitoramento dessa resistência, como a *Escherichia coli* por exemplo, e também podem indicar a transferência de resistência entre bactérias de ecossistemas diferentes (BATISTA; NOGUEIRA, 2012; ALONSO et al., 2016; KUMMERER, 2009; HALLING-SORENSEN et al., 1998).

Um dos subgrupos dos antibióticos são as sulfonamidas, fármacos conhecidos por impedirem o crescimento de bactérias e de uso bastante comum nas medicina humana e veterinária. Elas são agentes bacteriostáticos que atuam no ciclo do metabolismo do ácido fólico, necessário ao crescimento bacteriano: a síntese desse ácido nas bactérias acontece através da reação entre os ácidos glutâmico e *p*-aminobenzoico, entretanto, como as sulfonamidas assemelham-se ao ácido *p*-aminobenzoico, elas interrompem a multiplicação bacteriana por meio de antimetabólito. As sulfonamidas podem atingir águas superficiais

via diferentes rotas no meio ambiente, principalmente por lixiviação do solo contaminado. (DORETTO, 2102; BOXALL et al., 2003).

As sulfonamidas também têm sido encontradas em efluentes de ETE com concentrações de ng L^{-1} e os índices normalmente relatados de eficiência de remoção desses compostos nas estações de tratamento são baixos (DONG et al., 2016; LUO et al., 2014; GARCÍA-GALÁN et al., 2012; VERLICCHI et al., 2012; KUMMERER et al., 2009; MELO et al., 2009).

Fármacos anti-inflamatórios não-esteroides (FAINES) são largamente utilizados. Alguns deles podem ser comprados sem prescrição médica e estão disponíveis para consumidores de diversos países. O processo inflamatório é uma resposta do sistema de defesa do organismo a diferentes lesões, sejam elas de origem biológica, física ou química. Essa resposta é controlada por mediadores químicos e é responsável pelo aparecimento de sintomas como dores, febres etc. Dependendo da seletividade, os FAINES bloqueiam as enzimas ciclo-oxigenases COX-1 e COX-2, interferindo no processo inflamatório do corpo e assim, devido ao seu efeito analgésico, diminuem a dor de causas inflamatórias, além de diminuírem a febre. Dentre os FAINES mais consumidos estão a aspirina (ácido acetilsalicílico), o diclofenaco, o ibuprofeno e o naproxeno (ADUAN VAZ, 2012).

Estudos relatam, ao longo dos anos, a presença de naproxeno em efluentes de estações de tratamento de esgoto e em águas superficiais de diversos países como Alemanha, Brasil, Canadá e Estados Unidos, cuja faixa de concentração varia entre ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$. Em efluentes de ETE dos Estados Unidos, por exemplo, foi relatada uma concentração máxima de naproxeno igual a $1,72 \mu\text{g L}^{-1}$ (MOHAPATRA et al., 2016; BOYD et al., 2003; TERNES, 1998; TERNES et al., 1999).

Pode-se somar ao conjunto de compostos amplamente utilizados e encontrados em amostras ambientais, além dos já citados sulfonamidas e FAINES, as substâncias que entram na composição dos produtos de cuidado pessoal (*PCP — Personal Care Products*) que também têm sido apontadas como contaminantes emergentes. São compostos usados comumente em diversos bens de consumo e que apresentam uma grande variedade de propriedades. Os parabenos, por exemplo, são utilizados como conservantes em cosméticos, fármacos, alimentos industrializados e produtos de higiene como cremes

dentais e desodorantes. Devido às grandes quantidades consumidas, os parabenos (metil, etil e propilparabeno, principalmente) podem ser classificados como “pseudo-persistentes” por serem continuamente introduzidos no meio ambiente. Esses compostos podem ser classificados como possíveis interferentes endócrinos pois têm apresentado atividade estrogênica, podendo ser tóxicos em ambientes aquáticos. Estudos apontam que ratos expostos a alguns parabenos tiveram redução na contagem de espermatozoides e nos níveis de testosterona (MOLINS-DELGADO et al., 2016; LU et al., 2014; ALBERO et al., 2012; GONZALEZ-MARINO et al., 2011).

As substâncias denominadas como interferentes endócrinos (IE) são suspeitas de causarem efeitos adversos à saúde humana e animal. Essa hipótese da ação dos IE deve-se a alguns acontecimentos como: o aparecimento de câncer, entre os anos de 1940 e 70, no sistema reprodutivo de filhas de mulheres que usaram dietilestilbestrol na gravidez; anomalias no sistema reprodutivo de jacarés que habitavam um lago na Flórida contaminado com pesticida; um estudo na Dinamarca que relata o declínio da qualidade do sêmen de homens durante aproximadamente 50 anos, entre os anos de 1938 e 1990 (BILA et al., 2007).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) propõe uma definição para IE que reflete a diversidade de mecanismos envolvidos na perturbação do sistema endócrino: “um interferente endócrino é um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento” (SODRÉ et al., 2007). Essas substâncias são mundialmente denominadas como *endocrine disruptors* (EDs) ou *endocrine disrupting compounds* ou *chemicals* (EDCs).

Metil e propilparabeno são encontrados em efluentes de ETE com concentrações variando entre dezenas de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Por exemplo, na Suécia foi detectado a presença de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ desses dois parabenos no efluente analisado; enquanto os efluentes de estações do Canadá e da Espanha apresentaram concentrações desses parabenos de aproximadamente 40 e 64 ng L^{-1} , respectivamente (CANOSA et al., 2006; LEE et al., 2005; PAXÉUS, 1996).

Considerando-se esse contexto, foram selecionados para o desenvolvimento dessa dissertação algumas sulfonamidas (sulfatiazol, sulfamerazina, sulfadimetoxina, sulfametoxazol), o metil e propilparabeno e ainda o naproxeno (Figura 1).

Figura 1 – Analitos selecionados para o estudo de degradação: (a) sulfatiazol, (b) sulfamezarina, (c) sulfadimetoxina, (d) sulfametoxazol, (e) metilparabeno, (f) propilparabeno e (g) naproxeno.

Para a remoção desses contaminantes dos ambientes aquáticos faz-se necessário o uso de tratamentos alternativos aos convencionais aplicados rotineiramente nas estações de tratamento de água e esgoto, pois essas estações apresentam baixa eficiência na sua remoção. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) mostram-se como alternativas eficientes para a remoção desses micropoluentes ambientais, sendo capazes de destruí-los, transformando-os, na maioria das vezes, em dióxido de carbono, água e ânions.

3.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os POA têm sido bastante estudados por serem tratamentos potenciais uma para possível substituição ou complementação dos processos convencionais de tratamento de efluentes e são caracterizados pela geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). De acordo com Nogueira et al. (2007), o alto potencial padrão de redução desse radical (Equação 1), capacita-o a oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos.

O radical hidroxila é formado *in situ* e, geralmente, a partir de reações que resultam da combinação de oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA et al., 2007).

Uma vantagem dos POA em relação aos processos convencionais de tratamento, como por exemplo, aqueles por separação física (filtração, flotação, adsorção com carvão ativado) é que este tipo de separação acaba por transferir os poluentes de fase gerando resíduos concentrados, enquanto os POA são capazes de mineralizá-los. Já os processos químicos aplicados tradicionalmente para oxidar os contaminantes, os quais se baseiam na utilização de oxidantes fortes — cloro, peróxido de hidrogênio e permanganato — não são capazes de promover a completa mineralização dos contaminantes, formando sub-produtos que podem ser mais tóxicos que o contaminante original como no caso da formação de organoclorados quando se utiliza o cloro (MOTA, 2010; MELO, 2007).

A degradação através dos POA, para formação de espécies radicalares, pode ocorrer por mecanismos como abstração de átomos de hidrogênio (em geral, ocorre em hidrocarbonetos alifáticos) e adição eletrofílica em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. No caso de hidrocarbonetos clorados, os mecanismos de abstração de hidrogênio e adição eletrofílica são desfavorecidas, ocorrendo então reações de transferência eletrônica (NOGUEIRA et al., 2007).

Conforme Huang et al. (1993), os POA podem ser classificados em homogêneos ou heterogêneos e, adicionalmente, Domènech et al. (2001) apresentam essa mesma classificação em processos que utilizam ou não luz (Tabela 2).

Tabela 2 – Classificação dos processos oxidativos avançados.

Processos Homogêneos	
Fotoquímicos	Não-fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Foto-Fenton (Fe^{2+} ou $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) • $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ • UV/O_3 • $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ • Fotólise direta da água com luz UV no vácuo (UUV) 	<ul style="list-style-type: none"> • Fenton (Fe^{2+} ou $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) • Ozonização em meio alcalino (O_3/HO^-) • Ozonização com peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) • Oxidação eletroquímica • Descarga eletrohidráulica – ultrassom • Oxidação úmida • Oxidação com água supercrítica
Processos Heterogêneos	
<ul style="list-style-type: none"> • Fotocatálise heterogênea: ZnO/UV, SnO_2/UV, TiO_2/UV, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidação úmida catalítica

Fonte: Adaptação própria a partir de MOTA, A. L. N., 2010, p. 11.

3.4.1 Processos Fenton e foto-Fenton

Dentre os POA conhecidos, o processo Fenton destaca-se. A descrição desse processo foi feita em 1894, quando Henry J. H. Fenton relatou que, na presença de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, ocorreu a oxidação catalítica do ácido tartárico. Nessa publicação não se sabia muito sobre o mecanismo do processo e a aplicação da reação de Fenton na oxidação de contaminantes orgânicos em águas, efluentes e solos só começou após quase um século do primeiro trabalho publicado (GAMA, 2012; NOGUEIRA et al., 2007).

Os processos Fenton têm sido usados para oxidação de diferentes classes de compostos orgânicos, pois apresentam elevada eficiência na geração de radicais hidroxila através da decomposição (Equação 2), em meio ácido, do H_2O_2 pelo Fe^{2+} .

Na ausência de substrato, o radical hidroxila pode oxidar o Fe^{2+} gerando Fe^{3+} (Equação 3).

Os íons Fe^{3+} formados poderão decompor H_2O_2 em água e oxigênio, conforme as Equações 4-8.

A utilização de radiação UV ou visível potencializa de maneira significativa o processo Fenton e, conseqüentemente, a degradação de compostos orgânicos. A combinação entre a radiação UV-Vis e a reação Fenton, é conhecida como processo foto-Fenton.

Quando complexos de Fe^{3+} são irradiados, ocorre a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e a oxidação do ligante (Equação 9), formando o radical hidroxila. Então, o Fe^{2+} gerado reage com o H_2O_2 e dá sequência à reação de Fenton estabelecendo-se, portanto, um ciclo catalítico envolvendo o par $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$.

A irradiação pode promover a fotólise do peróxido de hidrogênio, simultaneamente ao processo foto-Fenton, gerando dois radicais hidroxila (Equação 10). Entretanto, a contribuição desta reação é limitada, pois o coeficiente de absorção molar do peróxido de hidrogênio é muito baixo (cerca de $20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm e praticamente

nulo acima de 350 nm). Além disso, essa contribuição depende de uma alta concentração de H_2O_2 , de uma baixa concentração de Fe^{2+} no meio e da fonte de irradiação (GAMA, 2010).

Uma faixa de pH entre 2,5 e 3,0 proporciona máxima eficiência de degradação pelos processos Fenton e foto-Fenton. Esta faixa limitada deve-se à precipitação de Fe^{3+} em valores de pH acima de 3, diminuindo sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de $\cdot\text{OH}$. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007).

Complexos orgânicos de ferro podem ser utilizados em reações foto-Fenton de forma vantajosa, pois além de permitirem a realização das reações de Fenton numa faixa de pH mais ampla, eles também promovem o aumento da eficiência de absorção da luz, estendendo a banda de absorção para região do visível (MONTEAGUDO et al., 2012).

Os complexos de Fe^{3+} podem ser formados com policarboxilatos (oxalato, malonato e citrato) os quais rapidamente sofrem reação fotoquímica sob irradiação e geram Fe^{2+} (ZEEP et al., 1992; HUSTON; PIGNATELLO, 1996). O ferrioxalato é um complexo bastante estudado em processos foto-Fenton e é sensível à irradiação para comprimentos de onda entre 200 e 500 nm (tornando-o interessante também para aplicações em sistemas que utilizam a luz solar), gerando Fe^{2+} e CO_2 em meio ácido (Equações 11–13).

Outra vantagem de se trabalhar com o processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato tem relação com a formação de radicais: o radical $\bullet\text{OH}$ ataca o composto orgânico formando outros radicais (Equação 14). No processo foto-Fenton, esses radicais reagem com o oxigênio formando o radical hidroperoxila que também atua na degradação, mas possui um menor poder oxidativo quando comparado ao radical hidroxila (Equação 15). Porém, quando há presença de ferrioxalato no processo, a formação desses radicais menos oxidantes não ocorre, e sim a geração contínua de Fe^{2+} (Equação 16) que reage rapidamente com o peróxido de hidrogênio.

3.5 Reator Solar CPC

Diferentes tipos de reatores solares para o tratamento de água e efluentes foram desenvolvidos e testados nos últimos 20 anos. A eficiência de degradação de diferentes classes de compostos orgânicos tóxicos tem tornado os processos foto-Fenton e a fotocatalise ativada por luz solar bastante atrativos.

O fator de principal influência no projeto de um reator solar é a maneira como a radiação é coletada. Os coletores de radiação, no campo de energia solar, são divididos, conforme mostrado na Figura 2, em não-concentradores, concentrador (PTC, *Parabolic Through Concentrator*) e parabólicos compostos (CPC, *Compound Parabolic Concentrator*). Para aplicações fotoquímicas, o mais importante é maximizar a quantidade de fótons incidentes que chega ao reator (MOTA, 2010).

Os reatores PTC e CPC são exemplos de reatores tubulares. Os PTC têm os refletores com formato de calha parabólica e os tubos de vidro borossilicato, através dos

quais o efluente a ser tratado circula, são montados nos focos dessas calhas. A principal desvantagem dos reatores PTC é o fato de não aproveitarem a radiação solar difusa, apenas a radiação direta com uma eficiência ótica de 50%. Já as superfícies refletoras nos reatores CPC, que possuem eficiência ótica de 70%, são moldadas em formato de involuta. Portanto, os reatores CPC apresentam um bom aproveitamento tanto da radiação direta quanto da difusa. Eles também se sobressaem pelo seu baixo custo, por não necessitarem de partes móveis e serem de fácil instalação e manutenção (SOUZA, 2011).

Figura 2 – Algumas configurações de um reator solar: (a) Não concentrador; (b) Concentrador (PTC); e (c) Coletor Parabólico Composto (CPC).

Fonte: MOTA, A. L. N., 2010, p. 11.

Um parâmetro importante no projeto de um reator CPC é o fator de concentração, FC (Equação 17), que é equivalente a razão entre a abertura da área de entrada do coletor e a área da superfície absorvedora.

$$FC = \frac{1}{\sin \theta_a} \quad (17)$$

Os valores do ângulo de aceitação, θ_a , do CPC, da Equação 17, variam entre 60° e 90° para aplicações fotoquímicas. O valor mais indicado e utilizado é $\theta_a = 90^\circ$, equivalente a $FC = 1$, permitindo que toda a radiação (direta e difusa) que chega à área de abertura do CPC seja coletada e redirecionada ao tubo.

Os refletores que compõem o CPC precisam ser feitos de um material bastante refletor na faixa de 300-400 nm, sendo aqueles revestidos com alumínio a melhor opção

devido a esse material apresentar boa reflectância (proporção entre o fluxo de radiação incidente numa superfície e o fluxo que é refletido) conforme pode ser observado na Figura 3. Os tubos cilíndricos devem ser de um material transparente nessa faixa de comprimentos de onda, resistentes à corrosão e inertes; o mais utilizado é o vidro borossilicato com baixo teor de ferro, que tem boa transparência, tornando-se opaco apenas a comprimentos de onda menores que 285 nm (MALATO et al., 2004; VILAR; BOA-VENTURA, 2008).

Figura 3 - Reflectância de alguns materiais.

Fonte: MOTA, A. L. N., 2010, p. 11.

Os reatores CPC são uma boa opção para reações envolvendo o processo foto-Fenton. Pesquisas recentes mostram que esses reatores são eficientes na remoção de micropoluentes quando utilizados para a fotocatalise heterogênea (SOUSA et al., 2013; PEREIRA et al., 2013; PRIETO-RODRÍGUEZ et al., 2013a) e para o processo foto-Fenton (MICHAEL et al., 2012; PRIETO-RODRÍGUEZ et al., 2013b; CARRA et al., 2014b).

Outro processo que tem sido estudado nesse tipo de reator é o foto-Fenton solar. Por exemplo, Dias et al. (2015) realizaram a degradação de soluções aquosas dos antibióticos trimetoprima e sulfametoxazol, em reatores CPC, pelo processo foto-Fenton solar com complexos ferrioxalato. Miralles-Cuevas et al. (2014) também utilizaram o CPC para a degradação de fármacos com concentrações iguais a $15 \mu\text{g L}^{-1}$, entre eles o sulfametoxazol, em efluente real de ETE pelo processo foto-Fenton solar. Neste último, a

utilização de complexo Fe:citrato (1:4) proporcionou 90% de degradação com consumo de $2,9 \text{ kJ L}^{-1}$ de energia UV acumulada.

3.6 Ensaios ecotoxicológicos

A ecotoxicologia é um campo multidisciplinar que envolve conceitos de química analítica, orgânica e ambiental, biologia, ecologia, toxicologia, genética, bioquímica, economia etc. De maneira geral, a ecotoxicologia é um estudo dos efeitos causados sobre a biosfera por agentes físicos e químicos, de origem natural ou sintética, com base na saúde ecológica e humana (PEAKE et al., 2016).

Pode-se entender a ecotoxicologia como a área que compreende uma sequência de eventos, chamada cadeia de causalidades: emissões de contaminantes; destino e comportamento das substâncias químicas, efeitos sobre a biosfera. A partir da cadeia de causalidade são obtidas informações importantes para a determinação dos níveis e destinos dos contaminantes no ambiente, sendo possível também estimar a periculosidade dos contaminantes e seus metabólitos aos organismos vivos, assim como indicar os valores máximos permitidos de contaminantes (COSTA et al., 2008).

No Brasil, a Resolução CONAMA N° 430 (CONAMA, 2011) estabelece que o efluente a ser lançado nos corpos receptores não deve causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos nos organismos aquáticos, observando-se critérios de ecotoxicidade estabelecidos. Apesar de alguns efluentes líquidos atenderem aos limites estabelecidos pela legislação para o seu lançamento, eles ainda podem apresentar potencial de periculosidade aos organismos por não haver a remoção da sua ecotoxicidade (BERTOLETTI; ZAGATTO, 2006).

As avaliações ecotoxicológicas podem ser realizadas a partir de testes de toxicidade crônica ou aguda. Para testes com *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia*, *Vibrio fischeri* e alguns outros organismos, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) já disponibiliza normas para a sua execução. Além dos ensaios de ecotoxicida-

de com organismos aquáticos, há os realizados com alguns vegetais como cebola (*Allium cepa*) e alface (*Lactuca sativa*) por exemplo (BERTOLETTI, 2013; VALENTIM; DEZOTTI, 2008).

Para identificação dos efeitos tóxicos, é importante que os organismos escolhidos para os testes representem os diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar. Os ensaios são realizados em laboratório, sob condições controladas, e se baseiam na exposição dos organismos a diferentes diluições da amostra a ser avaliada. Os efeitos observados podem ser a imobilidade, a mortalidade, a redução da taxa de crescimento etc ; e esses efeitos, conforme citado anteriormente, são observados através de testes de toxicidade classificados como agudos ou crônicos:

- Testes de toxicidade aguda: medem os efeitos tóxicos sobre os organismos-teste em um curto período de tempo (entre 24 e 96 horas) e são usados para estimar a concentração de um agente tóxico capaz de produzir algum efeito mensurável específico. Os testes agudos permitem calcular a concentração do agente que um determinado efeito (Concentração Efetiva CE_{50}) ou a morte (Concentração Letal CL_{50}) de 50% dos organismos-teste porque estas respostas são mais reprodutíveis e mais significativas para serem extrapoladas para toda a população.
- Testes de toxicidade crônica: aplicados quando o teste agudo não foi capaz de mensurar qualquer efeito, pois isso não elimina a possibilidade de haver algum efeito tóxico quando o organismo estiver exposto a mesma substância por um período prolongado. Portanto, são testes realizados por um longo período de tempo (igual ao ciclo total de vida do organismo ou abrangendo uma parte dele).

Nos ensaios crônicos, os organismos são expostos a concentrações sub-letais, mas que afetem algumas funções, como reprodução ou desenvolvimento de ovos, e ao final calcula-se a concentração que não causa efeito crônico (Concentração de Efeito Não Observado, CENO) (COSTA et al., 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, o efluente utilizado como matriz foi proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto Monjolinho, localizado na cidade de São Carlos/SP. O esgoto foi coletado em frascos higienizados e armazenados sob refrigeração para conservar suas características e posterior utilização nos ensaios analíticos.

Todos os padrões dos fármacos utilizados apresentam alto grau de pureza (> 98%). Sulfatiazol (STZ), sulfamerazina (SMZ), sulfadimetoxina (SDX), sulfametoxazol (SMX), metilparabeno (MePa), propilparabeno (PrPa) e ainda o naproxeno (NPX), obtidos da Sigma-Aldrich.

4.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada ao Detector de Arranjo de Diodos (CLAE-DAD)

O método cromatográfico e a sua validação foram realizados em um cromatógrafo à líquido acoplado a um detector de arranjo de diodos (DAD), com injeção automática da marca Agilent Technologies, série 1200.

O método cromatográfico utilizou um gradiente de eluição começando com 95% do solvente A (água ultrapura com 0,1% em volume de ácido fórmico) e 5% do solvente B (acetonitrila com 0,1% em volume de ácido fórmico) por 5 min. De 5 a 30 min, a proporção do solvente A na fase móvel diminuiu linearmente até atingir 30% e, aos 32 minutos, retornou a 95%, permanecendo nessa proporção até o final da corrida (38 minutos). A vazão da fase móvel foi de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, a coluna analítica utilizada foi a Zorbax ODS ($4,6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm} \times 5 \text{ }\mu\text{m}$) e o volume de injeção foi 20 μL .

Foram monitorados quatro comprimentos de onda para a identificação dos analitos: 254 nm (metil e propilparabeno); 267 nm (sulfamerazina e sulfametoxazol); 270 nm (naproxeno e sulfadimetoxina); e 290 nm (sulfatiazol).

4.2 Extração em Fase Sólida (SPE)

A extração em fase sólida foi a técnica selecionada para o preparo das amostras deste estudo e a metodologia seguida foi a mesma descrita por Gros et al. (2006).

Os cartuchos continham 200 mg do polímero balanceado hidrofílico-lipofílico Oasis HLB (Waters) e primeiramente foram condicionados com 6 mL de metanol seguido de 6 mL de água ultrapura a $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Na sequência, 200 mL de amostra, previamente filtrada a vácuo com membrana de acetato de celulose $0,45 \mu\text{m}$, foram passados pelo cartucho sob vácuo constante.

Após o total carregamento da amostra no cartucho, o adsorvente era lavado ($1,0 \text{ mL min}^{-1}$) com 6 mL de água ultrapura (pH 2,5) e deixado secar por 30 min. Depois de seco, 6 mL de metanol, com vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, eram passados pelo cartucho para eluição dos analitos.

Por fim, esse volume de metanol era seco em fluxo de nitrogênio e o resíduo da secagem ressuspendido em 1,0 mL da fase móvel utilizada nas análises cromatográficas (90% água e 10% acetonitrila).

4.3 Validação do método

4.3.1 Linearidade

A linearidade do método foi avaliada através da construção de curvas de calibração para todos os analitos já citados.

Foram adicionados padrões dos analitos à matriz (padrões de calibração) em concentrações iguais a 15, 30, 45, 75, 125 e $200 \mu\text{g L}^{-1}$ a fim de serem identificadas as faixas lineares.

Após a adição dos padrões na matriz, foi realizada a SPE de acordo com o procedimento já apresentado e, na sequência, foram feitas as análises cromatográficas. Os dados obtidos foram tratados com o auxílio do programa LC/MSD ChemStation da Agilent Technologies e, por fim, construíram-se os gráficos.

A análise dos gráficos obtidos é capaz de informar sobre a linearidade do método na faixa de concentrações selecionada, ou seja, se os valores de R^2 forem superiores a 0,99 o método é considerado linear (ANVISA, 2003).

4.3.2 Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade que pode ser detectada do analito presente em uma amostra e não necessariamente quantificado. Enquanto o limite de quantificação (LQ) é o valor mínimo de concentração que pode ser quantificado pelo método com precisão aceitável. O LD e o LQ podem ser determinados de diferentes maneiras: razão sinal/ruído, desvio-padrão da resposta e do coeficiente angular da curva de calibração e por processos estatísticos (ICH, 2005).

Para o método validado neste estudo, foram determinados os limites de detecção e quantificação considerando-se a razão sinal/ruído igual a 3 e 10, respectivamente.

4.3.3 Precisão

A precisão de um método analítico representa a medida da proximidade dos resultados obtidos a partir de medidas independentes de amostragens múltiplas de uma mesma amostra (ANVISA, 2003). Pode-se expressar a precisão como uma estimativa, aplicando-se a Equação 18, do desvio-padrão relativo (DPR %), também chamado de coeficiente de variação (CV %), de uma série de repetições da mesma amostra (CASSIANO et al., 2009), sendo x_i o valor individual de uma determinação, $\bar{x}$ a média aritmética das determinações e N o número de determinações.

$$\text{DPR \%} = \frac{\sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}}{\bar{x}} \times 100 \quad (18)$$

A repetibilidade (ou precisão intra-corrida) é a que define a precisão do método em repetir, em um curto intervalo de tempo, os resultados obtidos nas mesmas condições de análise, ou seja, utilizando o mesmo equipamento com o mesmo analista, no mesmo laboratório e usando os mesmos reagentes. Essa precisão foi verificada por oito determinações a 100% da concentração do teste, de acordo com os guias de validação, com o mínimo de 6 determinações (ANVISA, 2003; ICH, 2005).

Outro tipo de precisão é a intermediária (ou precisão inter-corridas), aquela que avalia a concordância dos resultados obtidos em dias diferentes no mesmo laboratório, porém com analistas diferentes. Portanto, para a precisão inter-corridas apresentada neste estudo, as análises foram feitas em dois dias e por dois analistas diferentes.

4.4 Otimização do tratamento

4.4.1 Planejamento fatorial

A realização de um planejamento experimental possibilita observar interações de natureza antagônicas ou sinérgicas entre as variáveis de um sistema. Sendo assim, pode-se prever a resposta do sistema para condições não realizadas experimentalmente. Entre as vantagens do uso de planejamentos experimentais em projetos de pesquisa, tem-se a diminuição do número de experimentos, a redução do total de resíduos químicos gerados e a economia de tempo (PEREIRA FILHO, 2015).

Um planejamento fatorial completo pode ser representado por b^k , sendo b e k os números de níveis e variáveis, respectivamente. A execução dos experimentos do planejamento deve ser feita em ordem aleatória a fim de que os erros sistemáticos sejam mí-

nimos. Os níveis (valores) dos fatores (variáveis) são codificados em +1 (maior valor) e -1 (menor valor), no caso do planejamento fatorial mais simples (2^k).

Para a otimização do tratamento, pelo processo foto-Fenton solar, do efluente no reator CPC utilizou-se um planejamento fatorial 2^2 . As concentrações de ferro $[\text{Fe}^{3+}]$ e de peróxido de hidrogênio $[\text{H}_2\text{O}_2]$ foram selecionadas como variáveis independentes (Tabela 3) e as variáveis-resposta analisadas foram as concentrações de cada um dos analitos, obtidas por cromatografia líquida.

Tabela 3 – Matriz do planejamento fatorial 2^2

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
$C_{\text{Fe}^{3+}}$ (mg L ⁻¹)	5,0	10
$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg L ⁻¹)	50	75

4.4.2 Procedimento experimental

Os experimentos foram realizados no Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP). A latitude da cidade de São Carlos é de 22° S e, portanto, o reator CPC, cuja área iluminada é de 0,33 m², foi operado com essa inclinação e seus refletores direcionados para o norte. O CPC consistiu de cinco tubos de borossilicato (Schott-Duran®, tipo 3.3, diâmetro interno 28 mm, comprimento 750 mm, espessura 2,0 mm) ligados em série e refletores de alumínio.

Toda a tubulação e suas conexões utilizadas são de material opaco e inerte. O sistema reacional possui uma bomba de recirculação, um reservatório com capacidade de 5,5 L e um rotâmetro.

O efluente utilizado nos experimentos foi coletado na saída da ETE Monjolinho (São Carlos/SP) e armazenado em geladeira (valores típicos: pH = 6,9; DQO = 56 mg

$\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$; e $\text{COT} = 20 \text{ mg C L}^{-1}$). Com o intuito de tornar o processo de tratamento mais próximo de uma situação real de aplicação para pós-tratamento de efluentes, optou-se por utilizar o valor do pH original do efluente ($\text{pH} \sim 7,0$). Entretanto, os valores de pH normalmente aplicados em processos Fenton são próximos a 2,5 para que o ferro não seja precipitado na forma de oxi-hidróxidos de ferro (valores de pH superiores a 3,0).

Assim, para evitar a precipitação mencionada, foi utilizado um complexo de ferro(III): o ferrioxalato. O uso deste complexo também aumenta a eficiência de absorção da luz (estendendo a banda de absorção até 500 nm), tornando-o ainda mais interessante em sistemas que utilizam a luz solar (MONTEAGUDO *et al.*, 2012).

Todos os experimentos tiveram seu início com a recirculação ($1,0 \text{ L min}^{-1}$) do esgoto no reator garantindo-se que, durante esse procedimento, ele permanecesse no escuro. A este esgoto, foi adicionada uma solução-estoque contendo sulfatiazol, sulfamerazina, sulfametoxazol, sulfadimetoxina, naproxeno, metilparabeno e propilparabeno para que a concentração final de cada um desses compostos no esgoto fosse de $200 \mu\text{g L}^{-1}$.

Em seguida, nitrato férrico e ácido oxálico foram adicionados na proporção molar de 1:3 (razão molar do complexo). Essa mistura foi então recirculada no escuro. Após a recirculação, foi adicionado peróxido de hidrogênio e, na sequência, o reator foi exposto à luz solar (Figura 4).

A irradiância e o espectro da luz solar incidente durante os experimentos foram medidos com o espectrorradiômetro StellarNet EPP2000C, sendo o seu sensor fixado na mesma inclinação do reator para garantir que a incidência solar em ambos fosse a mesma.

Para o planejamento fatorial inicial foi fixado o tempo de 20 min de exposição à luz solar. Retirou-se então uma amostra ao final do experimento, que teve o seu pH elevado a aproximadamente 10, precipitando assim os íons férrico em solução e decompondo o peróxido de hidrogênio residual, com o intuito de interromper quaisquer reações oxidativas.

Figura 4 – Representação esquemática do sistema de degradação solar.

Fonte: Autoria própria.

4.5 Cinética de degradação

Estabelecida a condição ótima de operação do tratamento conforme o item 4.4, foram realizados experimentos cinéticos (em triplicata) para se estimar, principalmente, o tempo necessário de tratamento.

O procedimento experimental foi o mesmo relatado anteriormente (ver item 4.4.2), porém coletaram-se amostras nos tempos 0, 30, 60, 180 e 300 min para análises cromatográficas.

4.6 Ensaios de ecotoxicidade e de atividade antimicrobiana

4.6.1 Ensaio de ecotoxicidade aguda com *Daphnia similis*

O teste de ecotoxicidade (toxicidade aguda) utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis* (Figura 5), organismos reconhecidos como representantes das espécies do zooplâncton e comumente utilizados em testes ecotoxicológicos para avaliação de qualidade da água, foi feito de acordo com a NBR 12713/2016 (ABNT, 2016).

Figura 5 – Fêmea embrionada de *Daphnia similis*.

Fonte: COELHO, 2006.

O cultivo dos organismos-teste e sua manutenção foram realizadas no Núcleo de Estudos de Ecossistemas Aquáticos da Universidade de São Paulo, localizado no Centro de Recursos Hídricos e Ecotoxicologia Aplicada (CRHEA-USP).

Neste teste, o efeito avaliado no organismo-teste é a ausência de mobilidade. De cada amostra testada — (a) inicial, ou seja, efluente da ETE fortificado com os contaminantes e (b) final, após 300 min de tratamento — foram preparadas diluições (25, 50, 75 e 100%). Essas soluções (soluções-teste) foram preparadas no dia da realização do ensaio, em quadruplicata.

O teste foi realizado com a exposição de 5 organismos em béqueres contendo 10 mL (totalizando 20 organismo para cada uma das diluições). Também foi preparado um controle para cada diluição testada, sendo a solução-teste substituída por água de cultivo.

Os recipientes contendo os organismos foram cobertos e após 48 h (teste agudo) observou-se a mobilidade dos mesmos.

4.7 Ensaio de ecotoxicidade com *Lactuca sativa*

Neste ensaio, foram utilizadas sementes de alface da variedade baba de verão (man-teiga). As sementes foram esterilizadas pela sua imersão em um volume de solução de hipoclorito de sódio (0,1% em volume) suficiente para cobri-las, durante 20 min, seguida pela lavagem com igual volume de água mineral por 10 min (em triplicata).

Soluções-testes foram preparadas por diluição (10, 30, 50, 70 e 100%) das amostras inicial (efluente + contaminantes) e final do tratamento. O ensaio consistiu na colocação de 10 sementes de *Lactuca sativa* em um papel de filtro embebido com 2,0 mL de solução. Os filtros foram acondicionados em placas de Petri de 10 cm de diâmetro. Em seguida, essas placas foram fechadas, lacradas e mantidas incubadas durante 120 h a $24 \pm 1^\circ\text{C}$. O ensaio foi realizado em quadruplicata e usou-se água mineral como controle.

Após o período de incubação, o comprimento do hipocótilo das sementes germinadas, que é a seção entre a raiz e o cotilédone da plântula (Figura 6), foi medido. Com essa informação, pôde-se calcular o Índice de Germinação (IG%), segundo a Equação 19. As letras G e L representam, respectivamente, o número de sementes que germinaram e o comprimento do hipocótilo, enquanto os índices C e A indicam controle e a amostra (ORTEGA et al., 1996).

$$\text{IG (\%)} = \frac{(G_A \times L_A)}{(G_C \times L_C)} \times 100 \quad (19)$$

Figura 6 – Morfologia da plântula de alface.

Fonte: Adaptação de PINTO, 2013.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Reator CPC solar

O reator solar do tipo CPC foi dimensionado e construído de acordo com a literatura (MALATO, 2004; MOTA, 2010). Iniciou-se o dimensionamento pela definição (Equação 17) do fator de concentração, FC, que equivale à razão entre a área de abertura do coletor e a área do reator. Como para aplicações fotoquímicas os valores do semiângulo de aceitação (θ_A) variam entre 60 e 90°, selecionou-se o valor de 90° para θ_A , proporcionando um $FC = 1$ e, dessa forma todas as radiações direta e difusa que chegam à área de abertura do CPC são coletadas e redirecionadas ao reator (MALATO, 2009).

As Equações 20 e 21 são as soluções matemáticas utilizadas para a construção da curva do CPC (Figura 7). Descreve-se o ponto refletor S em função de dois parâmetros: o ângulo θ formado entre os segmentos $\overline{AO}$ e $\overline{OR}$ (sendo o centro do tubo receptor representado pelo ponto O) e a distância ρ dada pelo segmento $\overline{RS}$.

$$\rho = r\theta \text{ para } |\theta| \leq \theta_A + \frac{\pi}{2} \quad \text{parte } \overline{AB} \text{ da curva} \quad (20)$$

$$\rho = r \frac{\theta + \theta_A + \pi/2 - \cos(\theta - \theta_A)}{1 + \sin(\theta - \theta_A)} \left\{ \begin{array}{l} \text{para } \theta_A + \frac{\pi}{2} \leq |\theta| \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_A \\ \text{parte } \overline{BC} \text{ da curva} \end{array} \right. \quad (21)$$

Depois de solucionadas as equações, foi possível dimensionar o CPC. A Figura 8a e 8b apresentam as involutas dimensionadas; já a Figura 8c mostra o esquema do reator dimensionado com sua configuração e medidas (as unidades não são exibidas na figura, mas se referem a valores em centímetros).

Figura 7 – Geometria da involuta de um reator CPC.

Fonte: MALATO, S., 2004, p. 7.

Na seleção do material do tubo utilizado no reator, foram considerados os fenômenos físicos de reflexão, refração e dispersão, pois existem alguns materiais (materiais translúcidos, ar, água etc.) que influenciam na forma como a luz é distribuída nele. Portanto, optou-se pelo vidro borossilicato (Duran[®]) para os tubos reatores porque é o tipo que apresenta transmitância e custo adequados, permitindo a passagem de luz incidente na faixa do UV e do visível (Figura 9). Adicionalmente, os refletores do CPC foram construídos em alumínio.

Assim, o reator foi construído na oficina mecânica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) com as seguintes dimensões: 100 cm de comprimento, 62 cm de altura e 55 cm de largura; ele é composto por cinco tubos de vidro Duran[®] de 75 cm de comprimento e 32 mm de diâmetro, com 2 mm espessura. O CPC foi construído de maneira a possibilitar que fosse operado com inclinação de 22° S (latitude da cidade de São Carlos), visando maximizar a absorção da radiação solar. Algumas imagens do reator CPC construído neste estudo são apresentadas na Figura 10.

Figura 8 – (a) Perfil da involuta do reator e (b) exemplificação do posicionamento do tubo de borossilicato na involuta e (c) Detalhamento da estrutura do reator.

(c)

Fonte: Autoria própria.

Figura 9 – Transmissão da luz em vidro borossilicato.

Fonte: Catálogo Schott “Tubos, Capilares e Hastes de Vidro de Borossilicato 3.3 Duran®”.

Figura 10 – Fotos do reator CPC. Vistas (a) lateral, (b) frontal e (c) superior; e (d) detalhe da involuta.

(a)

(b)

(c)

(d)

Fonte: Autoria própria

5.2 Validação do método

5.2.1 Linearidade, limites de detecção e quantificação e precisão

Considerando-se que a linearidade de um método analítico pode ser descrita como a capacidade deste método em fornecer resultados proporcionais à concentração do analito de interesse em uma determinada faixa de trabalho, foram construídas curvas de calibração e obtidas as equações matemáticas que descreviam a proporcionalidade entre o sinal cromatográfico e a concentração escolhida de cada um dos analitos utilizados neste estudo. Na Figura 11 estão os cromatogramas da solução padrão de 20 mg L⁻¹ de cada um dos analitos e nas condições de análise por CLAE conforme apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições utilizadas na CLAE com coluna Zorbax ODS (4,6 mm × 250 mm × 5 µm), 20 µL de volume de injeção e vazão de fase móvel igual a 1,0 mL min⁻¹. Temperatura = 35 °C.

Analito	Comprimento de onda de detecção λ (nm)	Gradiente fase móvel H ₂ O + 0,1% ác. fórmico / ACN + 0,1% ác. fórmico	
		Tempo (min)	Proporção (v/v)
Metilparabeno	254	0 a 5	95:5
Propilparabeno	254	5 a 30	Diminuição linear até 30:70
Sulfamerazina	267		
Sulfametoxazol	267		
Sulfadimetoxina	270	30 a 32	Retorno line- ar até a con- dição inicial 95:5
Naproxeno	270		
Sulfatiazol	290		

Figura 11 – Cromatogramas obtidos para solução padrão de: (a) metilparabeno; (b) propilparabeno; (c) naproxeno; (d) sulfamerazina; (e) sulfametoxazol; (f) sulfadimetoxina e (g) sulfatiazol.

A análise dos gráficos da Figura 12, construídos a partir da intensidade do sinal do analito *versus* sua concentração, mostrou que a faixa de concentrações selecionada apresenta linearidade (Tabela 5) e os valores de R^2 para todos os analitos foram superiores a 0,99 conforme o estabelecido em guias de validação (ANVISA, 2003).

A Tabela 5 também apresenta os valores de LD, LQ e as precisões intra e intercorridas, definidos conforme exposto no capítulo 4 (itens 4.3.2 e 4.3.3). Os resultados de precisão obtidos, conforme pode-se observar na Tabela 5, foram satisfatórios, pois são compatíveis com os guias de validação (inferiores a 15%), exceto a precisão intercorridas dos analitos sulfametoxazol e metilparabeno (15,6% e 15,9%, respectivamente) o que é considerado aceitável para amostras complexas, como no caso deste estudo que utiliza efluente de ETE como matriz (GARCÍA-GALÁN et al., 2010; GROS et al., 2012).

Tabela 5 – Linearidade, limites de detecção e quantificação e precisão.

Analito	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Regressão linear (a; b; R^2)	LD	LQ	Precisão intra- corrida (%)	Precisão inter- corridas (%)
Sulfamerazina	15,0 – 200,0	96,9; 5,19; 0,996	4,8	5,9	4,93	14,3
Sulfametoxazol	15,0 – 200,0	86,8; 5,14; 0,994	3,9	3,0	4,55	15,6
Sulfadimetoxina	15,0 – 200,0	84,6; 3,01; 0,993	5,9	9,6	7,61	13,9
Sulfatiazol	15,0 – 200,0	56,8; 5,38; 0,990	5,7	9,2	6,12	9,13
Metilparabeno	15,0 – 200,0	132,3; 16,9; 0,990	1,3	4,3	5,06	15,9
Propilparabeno	15,0 – 200,0	139,9; 13,58; 0,993	1,6	5,2	8,94	8,36
Naproxeno	15,0 – 200,0	52,8; 2,19; 0,997	8,9	29,8	13,2	14,9

Figura 12 – Curvas de calibração: (a) sulfatiazol, (b) sulfamezarina, (c) sulfadimetoxina, (d) sulfametoxazol, (e) metilparabeno, (f) propilparabeno e (g) naproxeno.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

5.3 Otimização do tratamento

Os processos Fenton e foto-Fenton podem ser influenciados por diferentes fatores, como por exemplo, a concentração do peróxido de hidrogênio, a concentração inicial de íons de ferro e o tipo (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) e o pH do meio reacional.

A eficiência desses processos pode ser reduzida caso haja concentração excessiva de peróxido de hidrogênio, pois apesar do aumento de sua concentração favorecer a degradação, quando em excesso ele pode atuar como um sequestrante de radical hidroxila (ARSLAN-ALATON; GURSES, 2004) e, portanto, para cada tipo de efluente a ser tratado, faz-se necessário estabelecer a concentração adequada desse reagente. Sendo assim, para evitar essa ação indesejada, a concentração de peróxido de hidrogênio foi um dos fatores utilizados para otimização do tratamento neste estudo.

O segundo fator escolhido para ser otimizado foi a concentração de íons férrico. Assim como acontece com o peróxido de hidrogênio, o aumento da concentração de íons férrico também eleva a taxa de remoção dos contaminantes, entretanto, em processos foto-assistidos o excesso de ferro pode ser prejudicial por aumentar a concentração de sólidos dissolvidos no efluente e reduzir sua translucidez (DIAS, 2015).

Considerando-se essas informações, executaram-se experimentos de acordo com a matriz de um planejamento fatorial 2^2 (Tabela 3) para otimização do tratamento com base nesses fatores, ou seja, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ e $\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}$.

Os resultados desses experimentos mostraram que o processo de degradação melhoraria com o aumento da concentração de ferro(III) e, adicionalmente, que a concentração de peróxido de hidrogênio não era estatisticamente significativa para influenciar na melhora da degradação (95% de confiança). Estabeleceu-se, então, a concentração de 50 mg L^{-1} de peróxido de hidrogênio e, visando não adicionar uma etapa de coagulação química posterior ao processo de degradação (remoção de ferro do efluente), a concentração de ferro fixada foi igual àquela legalmente permitida (15 mg L^{-1} , CONAMA 430/2011).

Michael et al. (2012) também observaram que, no processo foto-Fenton solar para degradação dos fármacos ofloxacino e trimetoprima em efluente do tratamento de esgoto doméstico, a concentração de peróxido de hidrogênio apresenta um valor máximo a partir do qual não há melhoras na degradação e atribui esse comportamento ao provável aumento de reações que capturam radical hidroxila, principalmente a reação entre H_2O_2 e $\bullet\text{OH}$ e a recombinação do $\bullet\text{OH}$.

Trovó et al. (2013) obtiveram respostas semelhantes ao deste estudo no planejamento fatorial. Ao investigarem a influência das concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio no processo foto-Fenton solar utilizando reator CPC para a degradação de cafeína, concluíram que o maior nível de ferro produzia um efeito positivo na degradação deste composto. Entretanto, o uso de menor concentração de H_2O_2 foi o indicado para reduzir os possíveis efeitos negativos na degradação da cafeína.

É importante considerar que a concentração de H_2O_2 necessária para os processos de degradação dependem também do tipo de matriz utilizada. Para a degradação de sulfametoxazol por foto-Fenton solar na água do mar, a concentração necessária de peróxido de hidrogênio foi igual ao dobro (60 mg L^{-1}) daquela utilizada para a mesma degradação em água destilada (TROVÓ et al., 2009).

5.4 Cinética de degradação

O pH inicial do efluente foi o utilizado nesse estudo ($\text{pH} \approx 7,0$) para que o processo foto-Fenton solar pudesse representar uma aplicação prática viável: acidificar grandes volumes de efluente gerariam gastos adicionais ao processo tornando sua aplicação menos interessante.

Sabe-se que o valor pH da solução influencia na ocorrência da hidrólise de íons Fe^{3+} formando espécies como $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (FAUST; HOIGNÉ, 1990). Por isso, optou-se pela adição de oxalato, um ligante orgânico, formando um complexo carboxilato, que interage com os sítios de coordenação do íon férrico anteriormente ocupados pela água. Esses complexos que desempenham uma atividade importante como agente na transferência de elétrons nos processos foto-Fenton; adicio-

nalmente, o complexo ferrioxalato melhora o aproveitamento do espectro solar (até 580 nm) e é mais solúvel quando comparado ao complexo de ferro, tornando possível trabalhar com valores de pH na faixa da neutralidade. Diversos trabalhos relatam o melhor rendimento quântico dos complexos ferrioxalato em comparação a outros como tartarato, malato, citrato, formiato etc (ABRAHAMSON et al., 1994; SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997; BALMER; SULZBERGER, 1999; RODRÍGUEZ et al., 2009; SOUZA et al., 2014).

De acordo com a literatura e com experimentos prévios, sabe-se que: (a) as substâncias estudadas não sofrem fotólise apreciável; (b) a pequena fotodegradação observada é muito lenta (por exemplo, o tempo de meia-vida das sulfonamidas é da ordem de dias); e (c) elas também não reagem significativamente com o peróxido de hidrogênio, a menos que se use o POA UVC/H₂O₂, devido à geração de radicais hidroxila (ZHANG et al., 2013; GMUREK et al., 2015; AYDIN, 2015; ZHANG et al., 2016). Além disso, também cabe citar que:

- os tubos de vidro utilizados somente são transparentes ao UVA (320-400 nm) e à parte do UVB (280-320 nm), como mostrado na Figura 9;
- a radiação UVC emitida pelo Sol não chega à superfície terrestre, pois é absorvida pelos gases O₂/O₃ na atmosfera;
- o coeficiente de absorção molar do peróxido de hidrogênio é desprezível acima de 300 nm (vanLOON; DUFFY, 2010).

Sendo assim, não houve necessidade de se realizar experimentos de fotólise com a luz solar e nem com a adição de peróxido de hidrogênio, tanto no escuro quanto sob irradiação solar.

Na Figura 13 são mostradas as curvas cinéticas construídas a partir da diminuição da área cromatográfica dos contaminantes *versus* a irradiância. É possível observar que as sulfonamidas, os parabenos e o naproxeno têm comportamentos diferentes, embora o comportamento entre as sulfonamidas seja semelhante. O mesmo se dá com os parabenos.

A dispersão dos dados da Figura 13 pode ser principalmente atribuída a dois fatores: primeiramente, as Figuras 13a e 13b apresentam os dados para quatro sulfonamidas

e dois parabenos, respectivamente. Nelas, as linhas vermelhas representam uma tendência “média” de degradação.

Figura 13 – Cinéticas de degradação: (a) sulfonamidas, (b) parabenos e (c) naproxeno.

Em segundo lugar, uma importante fonte de variação foi identificada: os radiômetros medem a luz direta incidente; já o reator CPC aproveita tanto a luz direta quanto a difusa. Portanto, para que se tenham medidas precisas da irradiância, faz-se necessário das duas, uma: (a) os experimentos devem ser conduzidos somente com céu limpo e em torno do meio-dia, por exemplo, das 10 às 14 h, de forma a se minimizar a incidência de luz difusa; ou (b) deve-se construir uma superfície refletora em miniatura (com a mesma geometria do reator) e colocar a sonda do radiômetro na mesma posição do tubo de vidro.

Calculando-se as taxas iniciais de degradação ($\text{W}^{-1} \text{m}^2$) da Figura 13, obtém-se: $r_{\text{parabenos}} (5,0 \times 10^{-4}) \cong r_{\text{sulfonamidas}} (4,6 \times 10^{-4}) < r_{\text{naproxeno}} (1,3 \times 10^{-3})$. Por outro lado, embora com a presença de peróxido de hidrogênio no meio reacional até o término de cada experimento, verifica-se que os processos de degradação dos parabenos e do naproxeno cessaram na metade do tempo dos experimentos. Esse comportamento não foi observado com as sulfonamidas.

Batista e Nogueira (2012) investigaram o efeito do pH na degradação de duas sulfonamidas (sulfadiazina e sulfatiazol), também usando ferrioxalato como fonte de ferro. Eles observaram que o aumento do pH de 2,5 para 6,0 diminuía a constante de degradação para esses antibióticos e, de acordo com esse estudo, o possível motivo para esse decréscimo está relacionado à especiação dos íons Fe(III)-oxalato. Portanto, pode-se relacionar isso ao fato de não se ter observado o cessamento da degradação das sulfonamidas no tempo de reação.

Assim, em termos de tendência, pôde-se observar que a facilidade de degradação aumentou na ordem: parabenos < sulfonamidas < naproxeno. No entanto, não se conseguiu a completa remoção de nenhuma das substâncias testadas, mesmo com um tempo longo de reação (300 min).

5.5 Ensaios de ecotoxicidade e de atividade antimicrobiana

5.5.1 Ensaio de ecotoxicidade aguda com *Daphnia similis*

Além da avaliação da degradação dos contaminantes, este estudo teve por interesse avaliar ainda os efeitos ecotóxicos do efluente antes e após o tratamento foto-Fenton solar com o intuito de viabilizar o seu reúso. Apesar de várias publicações realizarem teste de ecotoxicidade aguda com o organismo *Daphnia magna* (muito encontrado em países como Canadá e Estados Unidos), optou-se por utilizar nesta Dissertação *Daphnia similis* como organismo-teste, por ser característico de regiões tropicais e, sendo assim, mais representativo da fauna aquática brasileira.

Neste teste, foram avaliadas duas amostras: a inicial, ou seja, o efluente coletado na ETE e fortificado com os contaminantes e a final, após 300 min de tratamento. As diluições (v/v) preparadas foram de 25, 50, 75 e 100% das amostras. Também houve o preparo de um controle para cada diluição testada, substituindo a solução-teste por água de cultivo.

Nenhuma das duas amostras provocou imobilidade dos organismos, ou seja, o efluente fortificado com os contaminantes não apresentou ecotoxicidade e nem esta foi gerada durante o tratamento. Isso indica que, mesmo na concentração máxima de trabalho ($200 \mu\text{g L}^{-1}$), esses contaminantes e seus produtos de degradação possivelmente formados não apresentaram ecotoxicidade para as espécies do zooplankton representados pela *Daphnia* spp.

As substâncias podem ser classificadas de acordo com seus valores de EC_{50} em diferentes classes (CLEUVERS, 2003):

- $\text{EC}_{50} < 1 \text{ mg L}^{-1}$: muito tóxico para organismos aquáticos;
- $1 \leq \text{EC}_{50} < 10 \text{ mg L}^{-1}$: tóxico para organismos aquáticos;
- $10 \leq \text{EC}_{50} < 100 \text{ mg L}^{-1}$: prejudicial ao organismos aquáticos.

Cleuvers (2003) avaliou a ecotoxicidade do naproxeno para o organismo *Daphnia magna* e obteve o valor de $\text{EC}_{50} = 174 \text{ mg L}^{-1}$, estando de acordo com o resultado apresentado pelo teste com a *Daphnia similis* nesta Dissertação: a concentração máxima testada de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ não apresentou ecotoxicidade a este organismo.

Quanto às sulfonamidas, Kim et al. (2007) também encontraram valores de EC_{50} no teste agudo com *Daphnia magna* concordantes com os resultados obtidos aqui, ou seja, superiores ao 100% da amostra inicial, iguais a 149,3 ; 189,2 e 248 mg L^{-1} para sulfatiazol, sulfametoxazol e sulfadimetoxina, respectivamente.

5.5.2 Ensaio de ecotoxicidade com *Lactuca sativa*

Nos teste realizados com a *Lactuca sativa*, com as mesmas amostras descritas anteriormente (antes e após 300 min de tratamento), novamente as amostras não apresentaram ecotoxicidade, mais um indicativo de que poderia ser possível o reúso do efluente tratado no cultivo desse tipo de vegetal.

5.6 Ensaio de atividade antimicrobiana

5.6.1 Viabilidade de *Escherichia coli*

A viabilidade de *E. coli* foi mensurada através do teste de microgotas tendo duração de 18 h. Ao final desse período de incubação a 36 °C, as colônias que possuíam de 5 a 50 unidades formadoras de colônia (UFC) foram contadas. Por fim, a quantidade de *E. coli* presente na amostra foi determinada pela média do número de colônias, multiplicado pelo fator de diluição, obtendo-se o número de UFC por mililitro de solução.

Como era de se esperar a partir dos resultados de degradação, nos quais não houve a total remoção das substâncias testadas, a inibição observada foi aproximadamente a mesma, tanto na amostra inicial (0 min) quanto na final (300 min).

Portanto, observou-se que mesmo longos períodos de tratamento não foram capazes de remover a atividade antimicrobiana do esgoto tratado, fazendo com que não seja seguro o seu uso com relação à indução de genes resistentes em bactérias.

6 CONCLUSÕES

O desenvolvimento desta Dissertação permitiu avaliar o comportamento de degradação de diferentes contaminantes emergentes através do processo foto-Fenton solar, utilizando um reator CPC. Observou-se que todas as sulfonamidas estudadas (sulfamerazina, sulfametoxazol, sulfadimetoxina e sulfatiazol) apresentaram um perfil de degradação semelhante e suas taxas iniciais de degradação foram aproximadamente as mesmas do metil e propilparabeno, enquanto o naproxeno foi o contaminante com menor taxa de degradação.

Mesmo após um longo período de reação, 300 min no estudo do comportamento cinético, não foi possível remover completamente os contaminantes do efluente tratado. A partir dessa constatação, foram feitos testes ecotoxicológicos para avaliar se a concentração residual dos contaminantes ou algum dos subprodutos formados na degradação seria prejudicial aos organismos aquáticos (*Daphnia similis*) e aos vegetais (*Lactuca sativa*). O teste de ecotoxicidade aguda com a *Daphnia similis* e o teste com a *L. sativa* indicaram que a amostra inicial e o efluente tratado durante 300 min não tiveram qualquer efeito deletério aos organismos testados.

Como os antibióticos estão entre os contaminantes emergentes encontrados com mais frequência em estudos de monitoramento ambiental e ao seu grande volume de vendas em todo o mundo, nesta Dissertação as sulfonamidas foram escolhidas como representantes dessa classe de fármacos. Uma importante preocupação com relação a presença de antibióticos no ambiente e nos efluentes utilizados como água de reúso é o aumento de bactérias resistentes aos antimicrobianos. Tendo isto em vista, foi feito um ensaio de atividade antimicrobiana com *E. coli* e observou-se que mesmo após um longo período de tratamento não removeu a atividade antimicrobiana do esgoto tratado, portanto, o reúso desse esgoto não é recomendado por sua possível indução de genes resistentes em bactérias.

7 REFERÊNCIAS

ABRAHAMSON, H. B.; REZVANI, A. B.; BRUSHMILLER, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta**, v. 226, p. 117-127, 1994.

ADUAN VAZ, J. H. P. Estudo da viabilidade de incorporação dos fármacos ibuprofeno e naproxeno em um polímero de coordenação de cobre(II). 101f. Dissertação (Mestrado em Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: 2013**. Brasília, 2013. 432 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos**. Resolução RE no 899, de 29/05/2003. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Medicamentos/Assunto+de+Interesse/Equivalencia+farmaceutica/Legislacoes>>. Acesso em: 15 abril 2015.

AGULLÓ-BARCELÓ, M.; POLO-LÓPEZ, M. I.; LUCENA, F.; JOFRE, J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. Solar advanced oxidation processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: Implications for water reclamation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136, p. 341-350, 2013.

ALBERO, B.; PÉREZ, R. A.; SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; TADEO, J. L. Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in Madrid (Spain). **Journal of Hazardous Materials**, v. 239-240, p. 48-55, 2012.

ALONSO, C. A.; GONZÁLEZ-BARRIO, D.; TENORIO, C.; RUIZ-FONS, F.; TORRES, C. Antimicrobial resistance in faecal *Escherichia coli* isolates from farmed red deer and wild small mammals. Detection of a multiresistant *E. coli* producing extended-spectrum beta-lactamase. **Comparative Immunology, Microbiology and Infectious Diseases**. v. 45, p. 34-39, 2016.

ARSLAN-ALATON, I.; GURSES, F. Photo-Fenton and photo-Fenton-like oxidation of procaine penicillin G formulation effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 165, n. 1-3, p. 165-175, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12713: Ecotoxicologia aquática. Toxicidade aguda. Método de ensaio de toxicidade com *Daphnia* spp. (crustácea, cladocera)**. Rio de Janeiro, 2016.

AYDIN, E. Photolysis of naproxen under UV light: Effect of natural organic matter and nitrate to transformation product formation. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 43, n. 1, p. 59-66, 2015.

BATISTA, A. P. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – Iron complexation and substituent group. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 232, p. 8-13, 2012.

BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A. Aplicação dos ensaios ecotoxicológicos e legislação pertinente. In: BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A. (Ed.) **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. São Carlos: Rima, 2006. Cap. 15, p. 347-382.

BERTOLETTI, E. **Controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no estado de São Paulo**. 2 ed. São Paulo: CETESB, 2013. 42 p.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BIXIO, D.; THOEYE, C.; WINTGENS, T.; RAVAZZINI, A.; MISKA, V.; CHIKUREL, H.; AHARONI, T.; JOKSIMOVIC, D.; MELIN, T. Water reclamation and reuse: Implementation and management issues. **Desalination**, v. 218, p. 13-23, 2008.

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

BOXALL, B. A.; FOGG, L. A.; KAY, P.; BLACKWELL, P. A.; PEMBERTON, E. J.; CROXFORD, A. Prioritization of veterinary medicines in the UK environment. **Toxicology Letters**, v. 142, n. 3, p. 207-218, 2003.

CANOSA, P.; RODRÍGUEZ, I.; RUBÍ, E.; BOLLAÍN, M. H.; CELA, R. Optimisation of a solid-phase microextraction method for the determination of parabens in water samples at the low ng per liter level. **Journal of Chromatography A**, v. 1124, p. 3-10, 2006.

CARACOLE, A. B.; TOPP, E.; GRENNI, P. Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 106, p. 25-36, 2015.

CARRA, I.; MALATO, S.; JIMÉNEZ, M.; MALDONADO, M. I.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Microcontaminant removal by solar photo-Fenton at neutral pH run with sequential and continuous iron additions. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 132-140, 2014a.

CARRA, I.; SÁNCHEZ, J. L. G.; LÓPEZ, J. L. C.; MALATO, S.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Phenomenological study and application of the combined influence of iron concentrations and irradiance on the photo-Fenton process to remove micropollutants. **Science of the Total Environment**, v. 478, p. 123-132, 2014b.

CASSIANO, N. M.; BARREIRO, J. C.; MARTINS, L. R. R.; OLIVEIRA, R. V.; CASS, Q. B. Validação em métodos cromatográficos para análises de pequenas moléculas em matrizes biológicas. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 1021-1030, 2009.

CAVALOTTI, L. F. R.; PERALTA-ZAMORA, P.; RODRIGUES, M. B.; PAIVA, T. C. B. Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de efluentes da indústria de explosivos, utilizando-se processos redutivos-oxidativos fundamentados no uso de ferro metálico. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1504-1508, 2009.

CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, v. 142, p. 185-194, 2003.

COELHO, R. S. **Avaliação da toxicidade de fluidos de usinagem através da ecotoxicologia aquática**. 136 f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – USP, São Carlos, 2006.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Reúso de água**. São Paulo, 2013.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 430**. Ministério do Meio Ambiente. Brasil, 2011.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

DE LA CRUZ, N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; ALENCAS-TRO, L. F.; PULGARÍN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, p. 1947-1957, 2012.

DIAS, I. N. **Degradação de fluoreno, sulfametoxazol e trimetoprima por fotocatalise, foto-Fenton e foto-Fenton mediado por complexos de ferrioxalato utilizando radiação solar natural e artificial**. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

DONG, H.; YUAN, X.; WANG, W.; QIANG, Z. Occurrence and removal of antibiotics in ecological and conventional wastewater treatment processes: A field study. **Journal of Environmental Management**, v. 178, p. 11-19, 2016.

DORETTO, K. M. **Desenvolvimento de métodos visando a quantificação de sulfonamidas em medicamentos de uso veterinário e estudos de sorção/dessorção em solos**. 168 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2012.

DUARTE, A. S. **Reúso de água residuária tratada na irrigação da cultura do pimentão (*Capsicum annun L.*)**. 2006. 187 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – ESALQ, Piracicaba, 2006.

FAUST, B.C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment**, v. 24, p. 79–89, 1990.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Towards a water and food secure future: critical perspectives for policymakers**. Roma, 2015.

GAMA, M. R. **Degradação de hormônios por processos Fenton mediados por ciclo-dextrina**. 2010. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química) – UNESP, Araraquara, 2010.

GAMA, M. R. Processos Fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, p. 777-787, 2012.

GARCÍA-GALÁN, M. J.; DÍAZ-CRUZ, M.S; BARCELÓ, D. Determination of 19 sulfonamides in environmental water samples by automated on-line solid-phase extraction liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-LC-MS/MS). **Talanta**, v. 81, p. 355–366, 2010.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: Ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. 190 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GMUREK, M.; ROSSI, A. F.; MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M.; LEDAKOWICZ, S. Photodegradation of single and mixture of parabens – Kinetic, by-products identification and cost-efficiency analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 303–314, 2015.

GONZÁLEZ-MARINO, I.; QUINTANA, J. B.; RODRÍGUEZ, I.; CELA, R. Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS). **Water Research**, v. 45, p. 6770-6780, 2011.

GONZALEZ-OLMOS, R.; MARTIN, M. J.; GEORGI, A.; KOPINKE, F.-D.; OLLER, I; MALATO, S. Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 51-58, 2012.

GROS, M.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. **Talanta**, v. 70, p. 678–690, 2006.

GROS, M.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem. **Journal of Chromatography A**, v. 1248, p.104–121, 2012.

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

HESPANHOL, I. Um novo paradigma para a gestão de recursos hídricos. **Estudos Avançados**, v. 22, n. 63, p. 131-158, 2008.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, v. 20, n. 2, p. 337-342, 1977.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v.13, p. 361-377, 1993.

HUSTON, P. L.; PIGNATELLO, J. J. Reduction of perchloroalkanes by ferrioxalato generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction. **Environmental Science & Technology**, v. 30, p. 3457-3463, 1996.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Atlas de saneamento 2011**. Rio de Janeiro, 2011.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR REGISTRATION OF PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE (ICH). **Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1)**. 2005.

KUMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, v.75, n. 4, p. 417-434, 2009.

KIM, Y.; CHOI, K.; JUNG, J.; PARK, S.; KIM, P-G.; PARK, J. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. **Environment International**, v. 33, p. 370-375, 2007.

LEE, H-B.; PEART, T. E.; SVOBODA, M. L. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1094, p. 122-129, 2005.

LEITE, G. S.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem em alta resolução. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 734-738, 2010.

LU, S.; GONG, S.; MA, S.; ZENG, X.; YU, Z.; SHENG, G.; FU, J. Determination of parabens in human urine by liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Analytical Methods**, v. 6, p. 5566-5572, 2014.

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

MALATO, S. **Photocatalytic reactors for the treatment of liquid wastewater in the presence of solar irradiation**. Plataforma Solar de Almería. Almería, 2004. Disponível em: <<http://www.psa.es/webeng/projects/cadox/documents/Solarphotoreactors.pdf>>. Acesso em: 23 set. 2014.

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

MELO, S. A. S. **Influência da matriz na degradação do fármaco bezafibrato por processo foto-Fenton**. 2007. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – UNESP, Araraquara, 2007.

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

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

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Plano Nacional de Recursos Hídricos. Panorama e estado dos recursos hídricos do Brasil: Volume 1**. Brasília, 2006.

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

MOLINS-DELGADO, D.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. Ecological risk assessment associated to the removal of endocrine-disrupting parabens and benzophenone-4 in wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 310, p. 143-151, 2016.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; CORRAL, J. M.; CARNICER, A.; FRADES, J. M.; ALONSO, M. A. Ferrioxalate induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 281-288, 2012.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo**. 2010. 175 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFRN, Natal, 2010.

MOHAPATRA, S.; HUANG, C-H.; MUKHERJI, S.; PADHYE, L. P. Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States. **Chemosphere**, v. 159, p. 526-535, 2016.

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

OLIVEIRA, N. M.; SILVA, M. P.; CARNEIRO, V. A. Reúso da água: Um novo paradigma de sustentabilidade. **Élisée - Revista de Geografia da UEG**, v. 2, n. 1. 2013.

OPPENLÄNDER, T. Photochemical purification of water and air: Advanced oxidation processes (AOPs): Principles, reaction mechanisms, reactor concepts. Wiley, 1ª edição, 2003.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA (FAO). **2050: A escassez de água em várias partes do mundo ameaça a segurança alimentar e os meios de subsistência**. 2015. Disponível em: <https://www.fao.org.br/2050eavpmasams.asp>>. Acesso em: 08 out. 2015.

ORTEGA, M. C.; MORENO, M. T.; ORDOVÁS, J.; AGUADO, M. T. Behaviour of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. **Scientia Horticulturae Turae**, v. 66, n. 1-2, p. 125-132, 1996.

PAXÉUS, N. Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden. **Water Research**, v. 30, n. 5, p. 1115-1122, 1996.

PEAKE, B. M.; BRAUND, R.; TONG, A. Y. C.; TREMBLAY, L. A. **The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment**. Woodhead Publishing, 2016.

PEREIRA, J. H. O. S.; REIS, A. C.; QUEIRÓS, D.; NUNES, O. C.; BORGES, M. T.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. Insights into solar TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production, oxolinic acid and oxytetracycline. **Science of the Total Environment**, v. 463-464, p. 274-283, 2013.

PEREIRA, A. M. P. T.; SILVA, L. J. H.; MEISEL, L. M.; LINO, C. M.; PENA, A. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: Geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. **Environmental Research**, v. 136, p. 108-119, 2015.

PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. São Carlos: EdUFSCar, 2015. 88p.

PESSOA, G. P. **Avaliação de desreguladores endócrinos e do micropoluente colesterol em estações de tratamento de esgoto sanitário**. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

PETROVIC, M; BARCELÓ, D. Liquid chromatography–mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 835, p. 422-424, 2006.

PIGNATELLO, J. J.; LIU, D.; HUSTON, P. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 1832-1839, 1999.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MacKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 1-84, 2006.

PINTO, L. K. A. **Estudo da degradação do diclofenaco em meio aquoso: fotólise vs. fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV)**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – IQSC/USP, São Carlos, 2013.

PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; OLLER, I.; KLAMERTH, N.; AGÜERA, A.; RODRÍGUEZ, E. M.; MALATO, S. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 47, p. 1521-1528, 2013a.

PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; SPASIANO, D.; OLLER, I.; FERNÁNDEZ-CALDERERO, I.; AGÜERA, A.; MALATO, S. Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants. **Catalysis Today**, v. 209, p. 188-194, 2013b.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOSJOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013.

RODRÍGUEZ, E. M.; NÚÑEZ, B.; FERNÁNDEZ, G.; BELTRÁN, F. J. Effects of some carboxylic acids on the Fe(III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 1-2, p. 214-222.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. **Journal of Advanced Oxidation Technology**, v. 1, p. 1826, 1996a.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v. 56, p. 439-443, 1996b.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, p. 787-798, 1997.

SARAIVA, V. M. **Avaliação ambiental da produção de briquetes de capim-elefante-roxo irrigado com efluente da ETE de Pendências – RN**. 2013. 135 f. Tese (Doutorado em Recursos Naturais) – UFCG, Campina Grande, 2013.

SINDUSFARMA. **Anuário publica ranking das 23 maiores farmacêuticas; Aché é campeão da categoria**. 2015. Disponível em: <http://sindusfarma.org.br/cadastro/index.php/site/ap_imprensas/imprensa/931>. Acesso: 15 out. 2015.

SODRÉ, F.; LOCATELLI, M.; MONTAGNER, C.; JARDIM, W. F. Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais. *Caderno Temático*, Universidade Estadual de Campinas, v. 6, Abr 2007.

SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; PEREIRA, J. H. O. S.; VILAR, J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; ALPENDURADA, M. F. Photolytic and TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of the anxiolytic drug Lorazepam (Lorenin[®] pills) under artificial UV light and natural sunlight: A comparative and comprehensive study. *Solar Energy*, v. 87, p. 219-228, 2013.

SOUZA, D. R. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial**. 2011. 107 f. Tese (Doutorado em Química) – UFU, Uberlândia, 2011.

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

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

BALMER, M. E.; SULZBERGER, B. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate. *Environmental Science and Technology*, v. 33, p. 2418-2424, 1999.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.

TERNES, T. A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science of The Total Environment*, v. 225, n.1-2, p. 81-90, 1999.

THOMPSON, M.; ELISSON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, n. 5, p. 835-855, 2002.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; SIRTORI, C.; MALATO, S. Degradation of Sulfamethoxazole in Water by Solar Foot-Fenton. Chemical and Toxicological Evaluation. *Water Research*. v. 43, N. 16, p. 3922-3931, 2009.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, F. R. P. Diclofenac abatement using modified solar photo-Fenton process with ammonium iron(III) citrate. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 6, p. 1033-1039, 2011.

TROVÓ, A. G.; SILVA, T. F. S.; GOMES JR, O.; MACHADO, A. E. H.; BORGES NETO, W.; MULLER JR, P. S.; DANIEL, D. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere**, v.90, p. 170-175, 2013.

UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION (UNESCO). **The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World**. Paris, 2015.

VALENTIM, A. C. S.; DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360p.

vanLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental Chemistry: A Global Perspective**. 3^a ed. London: Oxford University Press, 2010. 560 p.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a second treatment – A review. **Science of the Total Environment**, v. 429, p. 123-155, 2012.

VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. Destoxificação solar de águas e efluentes contaminados com poluentes recalcitrantes. **Revista Indústria e Ambiente**, v. 49, p. 24-28, 2008.

ZAPATA, A.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; OLLER, I.; MALDONADO, M. I. Scale-up strategy for a combined solar photo-Fenton/biological system for remediation of pesticide-contaminated water. **Catalysis Today**, v. 151, p. 100-106, 2010.

ZEEP, R. G., FAUST, B.C., HOIGNÉ, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction. **Environmental Science and Technology**, v. 26, p. 313-319, 1992.

ZHANG, Y.; XU, J.; ZHONG, Z.; GUO, C.; LI, L.; HE, Y.; FAN, W.; CHEN, Y. Degradation of sulfonamides antibiotics in lake water and sediment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 4, p. 2372-2380, 2013.

ZHANG, R.; YANG, Y.; HUANG, C.-H.; ZHAO, L.; SUN, P. Kinetics and modeling of sulfonamide antibiotic degradation in wastewater and human urine by UV/H₂O₂ and UV/PDS. **Water Research**, v. 103, p. 283-292, 2016.

ZUO, Y.; HOIGNE, J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalate complexes. **Environmental Science Technology**, v. 26, n. 5, p. 1014-1022, 1992.