



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS ERECHIM
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

VILSON CONRADO DA LUZ

**DEGRADAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES TRICLOSAN E
IBUPROFENO EM EFLUENTE SINTÉTICO POR VIA FOTOQUÍMICA UV E
UV/H₂O₂**

Erechim

2021

VILSON CONRADO DA LUZ

**DEGRADAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES TRICLOSAN E
IBUPROFENO EM EFLUENTE SINTÉTICO POR VIA FOTOQUÍMICA UV E
UV/H₂O₂**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientadora: Dra. Gean Delise Leal Pasquali Vargas
Coorientadora: Dra. Clarissa Dalla Rosa

Erechim

2021

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Luz, Vilson Conrado da

Degradação dos contaminantes emergentes triclosan e ibuprofeno em efluente sintético por via fotoquímica UV e UV/H₂O₂ / Vilson Conrado da Luz. -- 2021.

47 f.:il.

Orientadora: Doutora Gean Delise Leal Pasquali Vargas

Co-orientadora: Doutora Clarissa Dalla Rosa

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária,
Erechim, RS, 2021.

1. Fotodegradação. 2. Processos oxidativos avançados.
3. Fármacos. 4. Cinéticas. I. Vargas, Gean Delise Leal
Pasquali, orient. II. Rosa, Clarissa Dalla, co-orient.
III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

VILSON CONRADO DA LUZ

**DEGRADAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES TRICLOSAN E
IBUPROFENO EM EFLUENTE SINTÉTICO POR VIA FOTOQUÍMICA UV E
UV/H₂O₂**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do grau
de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária
da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 19/05/2021

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Gean Delise Leal Pasquali Vargas

Orientadora

Prof. Dra. Clarissa Dalla Rosa

Coorientadora

Prof. Dra. Adriana Dervanoski

UFFS

Prof. Dr. Paulo Afonso Hartmann

UFFS

À minha mãe, dedico.

Agradecimentos

Este documento é fruto de muito empenho e suor. Suor este meu e de minha mãe, Salete Conrado, que sempre lutou para garantia de que eu seguisse meus estudos. Forte, carinhosa, humilde, trabalhou arduamente, tolerando coisas intoleráveis e deixando de lado inúmeras realizações para garantir sozinha minha felicidade e manutenção na universidade, sempre teve no coração o sonho de me oferecer um futuro melhor do que teve, é justamente a esta mulher que agradeço e dedico este trabalho e todos os outros frutos que virão de minhas batalhas.

A minha irmã, Talita, que sempre me ouviu e mesmo fisicamente distante, estava continuamente por perto, a quem sempre recorria quando passei por dificuldades. Agradeço pelo suporte e apoio dos amigos que fiz em Erechim, quais levarei sempre boas memórias, Drika, Caroline e Gabriela. Agradeço especialmente a Giovanna Santiago, Jennifer Bortoletto e Elias Rust, amigos incríveis que escutaram cada um de meus surtos e me acalmaram sempre que precisei.

Agradeço imensamente a minha orientadora, Dra. Gean Delise Leal Pasquali Vargas, que mesmo em tempos difíceis me auxiliou, ensinou e esteve sempre disponível, até mesmo para inúmeras caronas até a universidade durante a pandemia. Agradeço a minha coorientadora Dra. Clarissa Dalla Rosa que me ajudou nas etapas iniciais da elaboração do projeto. Aos técnicos de laboratório da UFFS que sempre foram atenciosos, principalmente a Suzana Bazoti que além de muito especial, tornou-se uma grande amiga, e foi indispensável para execução de todas as etapas deste trabalho, sempre ouvindo meus dramas, procurando soluções para meus problemas e paranoias, nunca mediu esforços para me ajudar, uma pessoa que guardarei para sempre no coração.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Efluentes e Resíduos, Josiane, Ériッサ, Joice William e Tainá, e especialmente Laura Behling que iniciou os experimentos ao meu lado. Agradeço também a todos aqueles vários nomes que não pude citar, mas que no coração sabem que são especiais, entre colegas e amigos que seguiram firmes comigo deste o primeiro semestre, aos familiares que me acolheram em feriados.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul pela bolsa concedida, e por fim, a Universidade Federal da Fronteira Sul, por ser a esperança para aqueles que, assim como eu, não teriam condições financeiras de cursar um ensino superior de qualidade.

“Não podemos esperar construir um mundo
melhor, sem melhorar os indivíduos”
(Marie Curie)

RESUMO

Ibuprofeno (IBU) é um composto farmacêutico amplamente utilizado pelas pessoas em todo mundo, é um anti-inflamatório não esteroide que não necessita de prescrição médica para ser administrado, aumentando seu consumo. Triclosan (TCS) é um antimicrobiano de amplo espectro grandemente utilizado em sabonetes e outros produtos de cuidado pessoal. Ambas substâncias pertencem a classe de contaminantes emergentes. Estes compostos não possuem regulamentações para limites em corpos hídricos e acarretam em diversos riscos ao ambiente. Processos tradicionais de tratamento em ETE e ETA já mostraram dificuldades na remoção desta classe de contaminantes, em virtude disso, é necessário o implemento de tratamentos de polimento que acarretem na degradação destes poluentes. Neste trabalho foi avaliada a implementação de um sistema oxidativo avançado baseado em radiação UV e UV/H₂O₂ para degradação de TCS e IBU em efluente sintético. Os ensaios ocorreram em reator de 2 L, protegido do escuro e equipado com uma lâmpada UV ($\lambda = 254$ nm). Foram avaliados o efeito da concentração dos contaminantes, a mineralização e as frações de espécies químicas presentes. No sistema UV/H₂O₂ foram estudadas diferentes concentrações de H₂O₂ para oxidação dos contaminantes. Os ensaios cinéticos ocorreram entre 75 – 270 min de irradiação. As análises de concentração foram realizadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Os resultados mostraram 100% de oxidação de TCS no sistema de fotólise direta em pH 9,4 após 12 min. Já o IBU, no sistema UV/H₂O₂, quando utilizado 10 mg L⁻¹ de H₂O₂, obteve 97,39% de oxidação. Foram obtidos valores de k' de 0,189 min⁻¹ para TCS quando houve sua maior oxidação e k' de 0,0219 min⁻¹ para IBU. O sistema não foi capaz de mineralizar completamente os contaminantes, apresentando altos valores de COT e DQO após o tratamento, sugerindo assim a ocorrência de fototransformação.

Palavras-chave: Fotodegradação. Processos oxidativos avançados. Fármacos. Cinéticas

ABSTRACT

Ibuprofen (IBU) is a pharmaceutical compound widely used by people all over the world; it is a non-steroidal anti-inflammatory drug that does not require a prescription to be administered, increasing its consumption. Triclosan (TCS) is a broad-spectrum antimicrobial widely used in soaps and other personal care products. Both substances belong to the class of emerging contaminants, these compounds have no regulations for limits in water bodies and lead to various risks to the environment. Traditional treatment processes in wastewater treatment plants and water treatment plants have already shown difficulties in the removal of this class of contaminants, because of this, it is necessary to implement polishing treatments that result in the degradation of these pollutants. In this work, the implementation of an advanced oxidative system based on UV and UV/H₂O₂ radiation for degradation of TCS and IBU in synthetic effluent is evaluated. The assays took place in a 2L reactor, protected from the dark and equipped with a UV lamp ($\lambda = 254\text{nm}$). The effect of contaminant concentration, mineralization, and the fractions of chemical species present were evaluated. In the UV/H₂O₂ system different concentrations of H₂O₂ were studied for oxidation of the target contaminants. The assays occurred kinetically between 75 – 270 min of irradiation. Concentration analyses were performed by High Performance Liquid Chromatography. The results showed 100% oxidation of TCS in the direct photolysis system at pH 9.4 after 12 min. For IBU the UV/H₂O₂ system using 10 mg L⁻¹ of H₂O₂ obtained 97.39% oxidation. We obtained k' values of 0.189 min⁻¹ for TCS when it had its highest oxidation and k' of 0.0219 min⁻¹ for IBU. The system was not able to completely mineralize the contaminants, presenting high values of TOC and COD after the treatment, thus suggesting the occurrence of phototransformation.

Keywords: Photodegradation. Advanced oxidation processes. Pharmaceutical compounds.

Kinetics

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação esquemática do reator fotoquímico utilizado para degradação de IBU e TCS em efluente sintético.....20
- Figura 2 – Efeito da concentração na degradação temporal de (a) IBU e (b) TCS em efluente sintético pH = 6,0 pelo sistema de fotólise direta UV.27
- Figura 3 – Efeito da especiação química na degradação temporal de (a) IBU pH = 6,0 e 3,2 e (b) TCS pH = 9,4 e 6,0 em efluente sintético pelo sistema de fotólise direta UV. $[IBU]_0 = 29,61 \pm 0,59 \text{ mg L}^{-1}$, $[TCS]_0 = 15,10 \pm 0,43 \text{ mg L}^{-1}$29
- Figura 4 – Efeito da presença de H_2O_2 , 15, 10 e 5 mg L^{-1} , na degradação temporal de (a) IBU e (b) TCS em efluente sintético pH = 6,0 pelo sistema UV/ H_2O_2 . $[IBU]_0 = 34,5 \pm 0,25 \text{ mg L}^{-1}$, $[TCS]_0 = 15,46 \pm 0,31 \text{ mg L}^{-1}$ 31
- Figura 5 – Cinéticas de degradação pelos sistemas UV em pH = 9,4, 6,0 e 3,6, para (a) IBU e (b) TCS e UV/ H_2O_2 com $[H_2O_2] = 15, 10 \text{ e } 5 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 6,0 para (c) IBU e (d) TCS. $[TCS]_0 = 15,46 \pm 0,31 \text{ mg L}^{-1}$, $[IBU]_0 = 34,5 \pm 0,25 \text{ mg L}^{-1}$. As linhas representam o modelo de pseudo-primeira ordem33

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades químicas do Triclosan	19
Tabela 2 – Propriedades químicas do Ibuprofeno	20
Tabela 3 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem, meia vida de TCS e IBU em efluente sintético em diferentes reatores de fotólise direta UV e UV/H ₂ O ₂ . [TCS] ₀ = 15,46 ± 0,31 mg L ⁻¹ , [IBU] ₀ = 34,5 ± 0,25 mg L ⁻¹	34
Tabela 4 – E _{EO} necessária para degradação de IBU e TCS em efluente sintético pelos sistemas de fotólise direta UV e UV/H ₂ O ₂ . [TCS] ₀ = 15,46 ± 0,31 mg L ⁻¹ , [IBU] ₀ = 34,5 ± 0,25 mg L ⁻¹	36

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CEs – Contaminantes Emergentes

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DQO - Demanda Química de Oxigênio

EC₅₀ – Concentração efetiva 50%

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

IBU – Ibuprofeno

IBU⁻ – Ibuprofeno em sua forma aniônica

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

k' – Constante de degradação de pseudo-primeira ordem

k'_{IBU^-} – Constante de degradação de pseudo-primeira ordem para forma aniônica de ibuprofeno

k'_{TCS^-} – Constante de degradação de pseudo-primeira ordem para forma aniônica de triclosan

pK_a – Logaritmo negativo da constante de equilíbrio da ionização do ácido

pH – Potencial hidrogeniônico

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

PPCP – Produto Farmacêutico e de Cuidado Pessoal

$t_{1/2}$ – Tempo de meia vida de degradação

TCS – Triclosan

TCS⁻ – Triclosan em sua forma aniônica

UFFS – Universidade Federal da Fronteira Sul

UV – Radiação do espectro ultravioleta

α^- – Fração de espécies aniônicas

α – Fração de espécies neutras

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo geral.....	15
2.2. Objetivos específicos.....	16
3. REFERÊNCIAL TEÓRICO	16
3.1. Fotólise direta UV	16
3.2. Peroxidação fotoassistida (UV/H ₂ O ₂)	16
3.3. Contaminantes Emergentes	17
3.3.1. Triclosan	18
3.3.2. Ibuprofeno	19
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	20
4.1. Reator fotoquímico.....	20
4.1.2. Efluente sintético.....	21
4.1.3. Fração de espécies químicas	21
4.2. Parâmetros físico-químicos	22
4.3. Parâmetros cromatográficos	22
4.3.1. Quantificação dos compostos.....	23
4.3. Avaliação do processo em fotólise direta	23
4.4. Avaliação do processo fotoquímico UV/H ₂ O ₂	24
4.5. Ajuste ao modelo cinético e meia vida de degradação.....	25
4.6. Determinação da Energia Elétrica por Ordem de magnitude (E _{EO})	25
4.7. Análise estatística	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.2. Fotólise direta UV	26
5.2.1. Avaliação do efeito da concentração	26
5.2.2. Avaliação do efeito da especiação química	28
5.3. Peroxidação fotoassistida UV/H ₂ O ₂	30
5.4. Modelo cinético e meia vida de degradação fotoquímica	32
5.5. Mineralização dos contaminantes	35
5.6. Energia elétrica por ordem de magnitude (E _{EO}).....	36
6. CONCLUSÃO.....	37
REFERÊNCIAS.....	39
APÊNDICE A – FRAÇÕES DE ESPÉCIES QUÍMICAS (a) IBU E (b) TCS	45
APÊNDICE B – DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)	46

1. INTRODUÇÃO

Contaminantes orgânicos apresentam dificuldades de remoção por processos físicos, como adsorção, separação por membranas ou sedimentação (BARTOLOMEU et al., 2018; MA et al., 2021). Entretanto, estes são facilmente removidos através de sistemas biológicos de tratamento (MA et al., 2021). Os sistemas biológicos apresentam alta eficiência de remoção destas substâncias, mas acarretam em grandes investimentos e custos operacionais, além da geração de lodos e necessidade de longos períodos de tratamento (ZHANG et al., 2019).

Os processos químicos são considerados métodos mais eficientes para remoção destes contaminantes devido à alta eficiência de oxidação e mineralização, menores períodos de tempo e baixa geração de lodos, sendo os processos oxidativos avançados (POA) uma das melhores tecnologias empregadas (GEORGE; RAMOS; SHIPLEY, 2015; CHÁVEZ et al., 2019; COHA et al., 2021; MA et al., 2021)

Os POAs, um conceito inicialmente proposto por Glaze em 1987, são métodos que podem ser aplicados ao tratamento de diversos compostos de difícil remoção, pois destroem quimicamente inúmeros contaminantes através da geração de agentes oxidantes fortes, como radicais hidroxila (HO^{\bullet}), estes radicais atacam e mineralizam as substâncias (GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987; COHA et al., 2021). Os POAs são considerados poderosas soluções de engenharia para processos que geralmente precisam ser integrados para remoção de diferentes contaminantes, visto que os oxidativos avançados atingem inúmeros compostos de diferentes concentrações em um mesmo sistema de tratamento (COHA et al., 2021).

A não geração de resíduos como lodos ou adsorventes também são pontos positivos para estes tratamentos químicos, em razão de que a degradação parcial ou completa das substâncias alvo, não acarretam na separação do contaminante do efluente ou concentração em outra fase (COHA et al., 2021). Dentre os principais POAs utilizados para degradação de substâncias orgânicas estão os processos Fenton, a ozonização, a oxidação eletroquímica e os processos fotoquímicos (DOMINGUES et al., 2021).

Os processos fotoquímicos utilizando radiação do espectro ultravioleta (UV) são baseados na irradiação em comprimento de onda (λ) com intervalo de 200 – 400 nm, em uma solução contendo determinado contaminante alvo. O poluente presente na solução absorve a radiação incidente, tornando a molécula eletronicamente excitada, desencadeando uma série de reações até sua mineralização, transformando-se em CO_2 , água e íons inorgânicos (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020). Estes processos

podem utilizar catalisadores como TiO_2 , ou, na presença de H_2O_2 , ocorrendo a geração de radicais $\cdot\text{OH}$, tais processos também podem ocorrer de maneira direta, acarretando na dissociação simples de compostos (GAYA; ABDULLAH, 2008; LIU et al., 2018; CHOWDHURY et al., 2020; CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020).

Contaminantes Emergentes (CE) é o nome dado a um grupo de compostos sintéticos que apresentam riscos ao ambiente e que não são usualmente monitorados na água e no solo, e não possuem legislação específica. Esta classificação de contaminantes é de uso recente, assim como a preocupação com seus efeitos em corpos hídricos e nos organismos. Tais poluentes são constituídos por substâncias tensoativas, compostos farmacologicamente ativos, produtos químicos de desregulação endócrina, ftalatos, entre outros (TRAN; REINHARD; GIN, 2018).

Os CE são facilmente encontrados em recursos hídricos, geralmente em concentrações muito baixas, em rios, lagos e no oceano estas concentrações são da ordem de ng L^{-1} e em Estações de Tratamento de Esgotos (ETE), $\mu\text{g L}^{-1}$ (FANG et al., 2012).

Até o final do século passado, o interesse da comunidade científica para tratamento, quantificação e determinação de poluentes era voltado principalmente para compostos apolares, como poluentes orgânicos persistentes e metais pesados (BARCELÓ; PETROVIĆ, 2008), exemplo disto, é o tratado de 2001, da Convenção de Estocolmo sobre poluentes orgânicos persistentes (UNEP, 2001).

Atualmente, tais compostos apolares são fortemente monitorados e regulamentados, principalmente em países já industrializados, logo a necessidade de intervenção científica sobre estes foi reduzida. Como consequência da redução de estudos com foco em poluentes apolares, ocorreu o aumento expressivo do interesse na emissão dos CE, visto que estes, acarretam diversos problemas ambientais e ainda necessitam de intervenção regulatória (BARCELÓ; PETROVIĆ, 2008).

Os compostos farmacêuticos apresentam alta atividade biológica intrínseca, a qual dependendo do nível de exposição podem levar a consequências fatais (NADOUR; BOUKRAA; BENABOURA, 2019a). A ingestão de fármacos é excretada no ambiente através da urina e das fezes, animais e humanas (FANG et al., 2012). Cerca de 10-90% de doses administradas de produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP) são excretadas do corpo humano nas formas parentais, enquanto o restante como metabolitos e/ou formas conjugadas (BALAKRISHNA et al., 2017).

Tais substâncias retornam aos recursos hídricos devido à dificuldade de remoção nas estações de tratamento, ou devido a inexistência de um sistema adequado, situação

corriqueiramente encontrada no Brasil (VERAS et al., 2019). O aumento da população e da expectativa de vida das pessoas fazem com que compostos farmacêuticos e de cuidado pessoal sejam continuamente consumidos e liberados ao meio ambiente, sendo assim, não necessitam serem persistentes, para comprometer os ecossistemas (ARNOLD et al., 2013; REDE et al., 2019).

As mudanças não só comportamentais e de longevidade, mas mudanças ambientais têm causado inúmeras consequências sobre o ambiente, exemplo disto são os efeitos causados pela pandemia de COVID-19. Esses efeitos são reportados na literatura científica, como a redução da concentração de gases poluentes (WANG; SU, 2020) e melhora em parâmetros de qualidade da água (YUNUS; MASAGO; HIJIOKA, 2020), entretanto, diversos outros efeitos negativos tem sido notados.

A utilização de fármacos e produtos de cuidado pessoal para tratamento e prevenção da COVID-19 tem aumentado significativamente a presença de tais contaminantes em estações de tratamento de efluentes (ESPEJO et al., 2020; BANDALA et al., 2021; GUIDONY et al., 2021). Estes contaminantes podem ser medicamentos que não necessitam de prescrição e combatem sintomas comuns como a febre, no caso do ibuprofeno (JAMERSON; HARYADI, 2020) e agentes antimicrobianos amplamente presentes em sanitizantes de mãos, como o triclosan (GUIDONY et al., 2021).

Tais CEs já são conhecidos por causarem efeitos adversos ao ambiente e estão recebendo maior atenção (APELL et al., 2020; ZHU et al., 2021). Assim, é clara a necessidade do desenvolvimento de estudos e aperfeiçoamento de processos capazes de remover estes contaminantes cada vez mais comuns.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- Avaliar a aplicação dos processos de fotólise direta (UV) e peroxidação fotoassistida (UV/H₂O₂), como tecnologia de polimento final para degradação dos contaminantes emergentes triclosan e ibuprofeno em efluente sintético.

2.2. Objetivos específicos

- Desenvolver metodologia analítica para quantificação de ibuprofeno e triclosan por cromatografia líquida de alta eficiência.
- Avaliar o efeito da especiação química, através da alteração de pH, sobre o processo de fotólise direta utilizando radiação UV na degradação multicomponente de ibuprofeno e triclosan em efluente sintético.
- Avaliar o efeito da concentração sobre o processo de fotólise direta utilizando radiação UV na degradação multicomponente de ibuprofeno e triclosan em efluente sintético.
- Avaliar o processo de peroxidação fotoassistida UV/H₂O₂ na oxidação multicomponente de ibuprofeno e triclosan em efluente sintético.

3. REFERÊNCIAL TEÓRICO

3.1. Fotólise direta UV

O processo fotolítico é baseado no fornecimento de energia através da radiação ($E_{\lambda} = h\nu$) a uma molécula, a substância absorve os fótons de energia e alcança níveis específicos de estados de excitação, níveis estes, suficientes para excitação dos elétrons e formação de radicais livres que atuarão sob o contaminante orgânico (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020).

A fotólise direta ocorre através da interação dos fótons incidentes com as moléculas do contaminante, acarretando na dissociação dos compostos em substâncias mais simples (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020). Este processo é livre da inserção de agentes químicos, possuindo custos reduzidos e atuando de maneira eficiente sobre diversos tipos substâncias refratárias (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020).

Entretanto, é importante ressaltar que a utilização do processo fotolítico direto pode ser ineficiente na degradação de contaminantes em formas parentais e subprodutos, sendo então necessária a utilização de oxidantes químicos (WOLS; HOFMAN-CARIS, 2012).

3.2. Peroxidação fotoassistida (UV/H₂O₂)

A peroxidação fotoassistida (UV/H₂O₂) é um POA amplamente utilizado para remoção de diversos contaminantes e desinfecção (MIKLOS et al., 2018). A utilização conjunta da

radiação UV e do promotor de radicais H_2O_2 acarreta na clivagem fotolítica da molécula de peróxido de hidrogênio, em dois radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (MIKLOS et al., 2018), como mostra a Equação 1.



O radical hidroxila é um agente oxidante forte, não seletivo, que atuará sobre a oxidação dos poluentes orgânicos e organometálicos presentes na solução, assim acarretando em sua mineralização nas formas de íons inorgânicos, H_2O ou CO_2 (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020).

Após a clivagem do H_2O_2 (Eq. 1), é desencadeado diversas reações como mostrado abaixo (Equações 2 – 5) (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020).



Segundo Cuerda-Correa et al. (2020), os radicais formados pela clivagem da molécula de H_2O_2 reagem com as substâncias orgânicas através da adição a ligações duplas de carbono ($\text{C}=\text{C}$), transferência eletrônica ou abstração de átomos de hidrogênio. Tais mecanismos de reação com o contaminante orgânico ocorrem dependendo da natureza e dos grupos funcionais presentes na molécula da substância alvo (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020).

3.3. Contaminantes Emergentes

Nas últimas décadas, a identificação e determinação de diversos contaminantes emergentes tomaram foco em diversos estudos (TRAN; REINHARD; GIN, 2018), principalmente em países da América do Norte, Europa e Ásia (COUTO; LANGE; AMARAL, 2019). Tudo isto em virtude dos efeitos ecológicos indesejáveis que podem acarretar. Mesmo tais efeitos não sendo tão elucidados pela literatura, foram reportados aumento do estresse oxidativo em crustáceos, desenvolvimento de resistência em microrganismos, desregulação endócrina em peixes e genotoxicidade, principalmente devido a inserção de compostos

farmaceuticamente ativos em ambientes aquáticos (MARTÍN et al., 2012; ANTUNES et al., 2013; MARTYNIUK et al., 2019; NADOUR; BOUKRAA; BENABOURA, 2019b; PERUSSOLO et al., 2019).

Até o ano de 2013 foram identificados a nível mundial, cerca de 200 diferentes compostos farmacêuticos em águas (HUGHES; KAY; BROWN, 2013). Diversos autores reportaram concentrações expressivas de compostos farmacêuticos, como anti-inflamatórios, hormônios, antidepressivos e diversos outros (FANG et al., 2012; BALAKRISHNA et al., 2017; COUTO; LANGE; AMARAL, 2019).

3.3.1. Triclosan

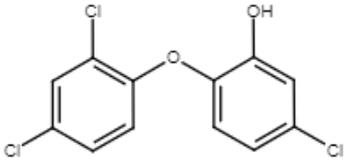
Triclosan (TCS) é um agente antimicrobiano de amplo espectro, e devido a sua grande eficiência, tem sido cada vez mais utilizado nas formulações de sabonetes, pastas de dente e diversos produtos cosméticos de pele e bucal (IOVINO et al., 2019; GOPALAKRISHNAN et al., 2021).

Este composto é facilmente removido de estações de tratamento de efluentes através de biotransformação e concentração em lodos, porém a problemática principal é sua alta concentração em biossólidos, a aplicação destes resíduos na adubação agrícola acarreta na potencial reinserção deste contaminante no ambiente (MCCLELLAN; HALDEN, 2010; APELL et al., 2020).

Entre os anos de 2017 e 2018 a agência americana U.S Food and Drug Administration (FDA) tornou o triclosan um composto “não reconhecido como seguro e eficiente”, e emitiu duas legislações a respeito do restringimento de seu uso (FDA, 2016; FDA, 2017; APELL et al., 2020). Tal regulamentação estadunidense prevê a redução do uso no país, porém, a comunidade científica ainda prevê a existência deste contaminante durante anos (APELL et al., 2020).

A literatura científica mostra a detecção da biotransformação e fototransformação do triclosan em meios aquosos, são fotoprodutos de TCS frequentemente encontrados o 2,4-ciclorofenol, 2,8-diclorodibenzo-p-dioxina e 4,5'-dicloro-2,2'-dihidroxibifenil (MEZCUA et al., 2004; APELL et al., 2020). A cloração em estações de tratamento de água ou efluentes acaba expondo o TCS a presença do cloro, reações fotoquímicas com a luz solar entre o TCS nessas condições acabam gerando dioxinas ainda mais perigosas (IOVINO et al., 2019). Algumas de suas propriedades físico-químicas são expostas pela Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do Triclosan

Estrutura química	Propriedades
	<p>Massa molar = 289,54 g mol⁻¹</p> <p>pKa = 7,9 (PEMBERTON; HART, 1999)</p> <p>Nome IUPAC: 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)-fenol</p> <p>Solubilidade em água: 12 mg L⁻¹ a 20°C (DHILLON et al., 2015)</p>

Fonte: Elaborado pelo autor

3.3.2. Ibuprofeno

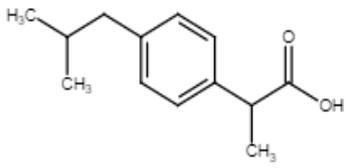
O ibuprofeno (IBU) é um ácido orgânico fraco, altamente ligado a albumina plasmática e amplamente metabolizado e excretado na forma de metabolitos e seus conjugados, possuindo meia vida de eliminação de aproximadamente 2 horas (HERSH; DIONNE, 2017). Após a administração, cerca de 15 % do composto é excretado na forma parental e 26 e 43% na forma de metabolitos hidroxil-IBU e carboxi-IBU, respectivamente (FARRÉ, MARINEL; PÉREZ, SANDRA; KANTIANI, LINA; BARCELÓ, 2008). Tais subprodutos de biodegradação podem acarretar a riscos ecológicos (TROUSIL et al., 2018).

Este composto farmacêutico pertence à família dos anti-inflamatórios não esteroides, é um dos fármacos que não necessitam de receita médica mais consumidos no mundo, possui propriedades analgésicas e antipiréticas (JIMÉNEZ-SILVA et al., 2019). É um fármaco amplamente presente em efluentes devido à alta prescrição médica para consumo ou compra sem prescrição (TROUSIL et al., 2018).

Tal composto farmacêutico é utilizado mundialmente devido a seu poder analgésico de amplo espectro e para o tratamento musculoesquelético (TROUSIL et al., 2018). Apresenta toxicidade moderada, visto que seu EC₅₀ foi reportado como 3.85 utilizando o teste Microtox em bactérias luminescentes (ESCHER et al., 2005).

Estudos toxicológicos mostraram efeitos negativos na reprodução de *Daphnia magna* e *Moina macrocopa* e a indução de vitelogenina em peixes de *Oryzias latipes* (HAN et al., 2010). Ainda, estudos com *D. magna* mostraram a diminuição significativa na produção de ovos, e em seu tamanho, o aumento da atividade de enzimas do estresse oxidativo, como a superóxido dismutase e a catalase (WANG et al., 2016). Algumas de suas propriedades químicas são expostas pela Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades químicas do Ibuprofeno

Estrutura química	Propriedades
	<p>Massa molar = 206,283 g mol⁻¹</p> <p>pKa = 4,9 (LUO et al., 2018)</p> <p>Nome IUPAC: Ácido (2RS)-2-[4-(2-Metilpropil)fenil] propanóico</p> <p>Solubilidade em água: 21 mg L⁻¹ a 25 °C (FRIULI et al., 2018)</p>

Fonte: Elaborado pelo autor

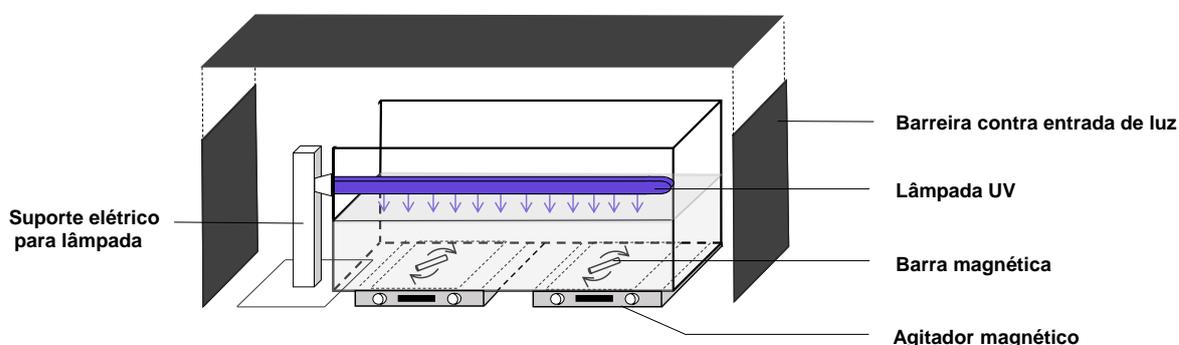
4. MATERIAL E MÉTODOS

Todos os ensaios foram desenvolvidos nas dependências da Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus* Erechim, sendo estes realizados no Laboratório de Efluentes e Resíduos e na Central Analítica.

4.1. Reator fotoquímico

O reator é composto por uma caixa de vidro retangular de dimensões 15 cm x 45 cm x 15 cm, com base estabelecida sobre dois agitadores magnéticos, mantidos em 120 rpm. Ao topo, uma lâmpada UV (OSRAM Puritec HNS L, Itália) de 38 cm de comprimento e 36 W de potência, comprimento de onda de $\lambda = 254$ nm, intensidade luminosa média de 7800 cd (Figura 1). O reator foi instalado em um compartimento escuro sendo impossibilitado a entrada de luz do ambiente externo.

Figura 1 – Representação esquemática do reator fotoquímico utilizado para degradação de IBU e TCS em efluente sintético.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.2. Efluente sintético

A solução estoque de triclosan possui metodologia adaptada de Lu et al. (2009), sendo a massa de triclosan (97%, êxodo científica) dissolvida em 20 mL de NaOH (99%, Alphatec) 0,01 Mol L⁻¹, previamente refrigerada. O volume foi aferido com solução tampão. A solução estoque de ibuprofeno, foi adaptada de Wang et al. (2019), sendo executada pela dissolução da massa de ibuprofeno em forma comercial em pó (Artesani, Brasil) em 0,5 mL de metanol (grau LC-MS, Honeywell), pois o mesmo é parcialmente solúvel em água, a solução foi aferida com solução tampão ao volume desejado.

O efluente sintético foi constituído a partir das soluções de triclosan e ibuprofeno, as soluções combinadas possuíam concentrações distintas, variando de 8,89 – 17,19 mg L⁻¹ para TCS. Tais valores são similares a concentrações utilizadas por Iovino et al. (2019), e 9,90 – 34,24 mg L⁻¹ para IBU, de acordo com valores utilizados pela literatura (IOVINO et al. 2016; WANG et al. 2021), sendo o pH controlado pela solubilização dos contaminantes alvo em soluções tamponantes 10 mM, tampão carbonato-bicarbonato para pH 9,4, tampão fosfato para pH 6,0 e tampão acetato para pH 3,6.

Todas as soluções tamponantes foram feitas em água destilada, utilizando diferentes massas de Na₂HPO₄, KH₂PO₄ para o tampão fosfato, Na₂CO₃ e NaHCO₃ para o tampão carbonato-bicarbonato, CH₃COOH e C₂H₃NaO₂ para o tampão acetato. As soluções tamponantes foram utilizadas de maneira a evitar a adição de agentes degradantes a amostra, como HCl e H₂SO₄, assim como, para garantir a manutenção do pH e a prevalência da presença da forma iônica desejada.

4.1.3. Fração de espécies químicas

Em virtude da especiação química dos compostos triclosan e ibuprofeno, a faixa de pH utilizada foi embasada na maior presença da fração de espécies aniônicas (α^-) e neutras (α) dos contaminantes alvo. A fração de espécies químicas dos compostos foi determinada através das Equações 6 e 7, conforme Luo et al. (2018), considerando os valores de pKa = 4,9 (LUO et al., 2018) e pKa = 7,9 para ibuprofeno e triclosan respectivamente, sabendo que quando TCS e IBU são desprotonados para forma TCS⁻ e IBU⁻ temos que $[H^+] = 10^{-pH}$.

$$\alpha = \frac{10^{-pH}}{10^{-pKa} + 10^{-pH}} \quad (6)$$

$$\alpha^- = \frac{10^{-pKa}}{10^{-pKa} + 10^{-pH}} \quad (7)$$

As frações foram calculadas na faixa de pH 0 – 14 em variações de 0,1, gerando o diagrama de distribuição de espécies (Apêndice A). Assim, foi possível determinar os valores de pH (3,6, 6,0 e 9,4), quais os experimentos foram desenvolvidos e mantidos em solução tamponada, respeitando a presença da espécie química desejada.

4.2. Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos foram monitorados anteriormente e posteriormente aos tratamentos fotoquímicos. A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada utilizando metodologia apresentada por Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WEF, 2005), método 5520 D. O potencial hidrogeniônico (pH) da solução foi verificado através de um pHmetro de bancada pelo método potenciométrico.

A mineralização do contaminante também foi monitorada através da concentração de Carbono Orgânico Total (COT) presente na amostra. O COT foi determinado através de um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu TOC-L CPN). O Residual de H₂O₂ presente na amostra foi determinado utilizando teste colorimétrico MQuant® (Merck) (0,5 – 25 mg L⁻¹ de H₂O₂), imergindo as fitas em 5 mL de solução durante 1s e comparando a coloração apresentada após 15s com o padrão colorimétrico de concentração do produto.

4.3. Parâmetros cromatográficos

A determinação dos compostos analisados foi executada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo LCMS-2020, equipado com uma coluna C18, 5 µm de diâmetro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, e detector SPD-M20A de rede de fotodiodo.

A análise ocorreu por eluição em modo isocrático, sendo a fase móvel composta por 80% metanol (grau LC-MS, Honeywell) e 20% água ultrapura (> 18 MΩ cm, mili-Q Q-POD), acidificada com 0,001% ácido fórmico, filtrada a vácuo em membrana PTFE 0,45 µm de poro

e sonicada em ultrassom por 15 min, fluxo de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $20 \mu\text{L}$, tempo de análise de 25 min e temperatura de forno de 30°C , sendo a mesma temperatura para a coluna.

As análises da presença de ibuprofeno e triclosan ocorreram nos comprimentos de onda de 200 nm e 280 nm, respectivamente.

4.3.1. Quantificação dos compostos

A quantificação dos compostos foi determinada por CLAE, utilizando-se da elaboração de curvas analíticas. Anteriormente aos preparos das soluções, todas as vidrarias foram lavadas com detergente neutro (Extran[®]) e enxaguadas três vezes com água ultrapura ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, mili-Q Q-POD).

Foram preparadas soluções estoque com os padrões analíticos na concentração de 100 mg L^{-1} para ambos os compostos, sendo pesados $0,025 \text{ g}$ de triclosan ($\geq 97,0 \%$, Sigma-Aldrich), posteriormente diluído em $2,5 \text{ mL}$ de NaOH $0,01 \text{ M}$ e aferido a 25 mL com água ultrapura. Para o composto ibuprofeno, foram pesados $0,025 \text{ g}$ ($\geq 99,0 \%$, Sigma-Aldrich), posteriormente diluído em 5 mL de metanol (grau LC-MS, Honeywell) e aferido a 25 mL com água ultrapura.

A curva foi constituída de 6 pontos para ibuprofeno e 8 pontos para triclosan, em diferentes concentrações, preparadas a partir das soluções estoque, os volumes foram pipetados em balões de 5 mL , aferidos com água ultrapura e com auxílio de uma seringa de vidro foram adicionados a frascos do tipo vial passando por um filtro de seringa PTFE de $0,45 \mu\text{m}$ de poro, seguido da injeção no cromatógrafo de acordo com os parâmetros do item 4.3. A curva obtida apresentou $R^2 = 0,9985688$ para TCS e $R^2 = 0,9954556$ para IBU, sendo o Limite de detecção de $0,05$ e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para TCS e IBU, respectivamente

4.3. Avaliação do processo em fotólise direta

A fotólise direta utilizando luz UV foi investigada em efluente sintético contendo simultaneamente TCS e IBU. Os ensaios foram executados utilizando concentrações de $9\text{--}34 \text{ mg L}^{-1}$ de IBU e $10\text{--}15 \text{ mg L}^{-1}$ de TCS. O pH utilizado foi determinado através do diagrama de espécies química (Apêndice A), utilizando pH 3,6, 6,0 e 9,4, sendo os ensaios executados em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). O volume de efluente no reator foi de 2 L .

A lâmpada UV foi ligada 30 min antes do efluente ser submetido a irradiação, de maneira a reduzir a variação de incidência de fótons devido ao aquecimento prévio do equipamento.

Uma alíquota de 15 ml foi removida anteriormente ao início da irradiação para determinação inicial de DQO, e COT. Também foi retirada uma alíquota de 1,5 mL para determinação da concentração, com auxílio de uma seringa de vidro e um filtro PTFE 0,45 μm , nos tempos: 0, 5, 10, 12, 15, 20, 40, 60, 100, 120, 140, 210, e 270 minutos, ou até a concentração obtida estar abaixo do nível de detecção (ND) do cromatógrafo. O volume total retirado pelas amostragens representa 0,9 % do volume do reator.

Os parâmetros cor e DQO do efluente foram avaliados no início e no final do processo. Os ensaios para avaliação da fotólise direta buscaram avaliar a influência da concentração e da especiação química na degradação dos contaminantes alvo. Todos os ensaios foram executados em triplicata.

4.4. Avaliação do processo fotoquímico UV/H₂O₂

Os experimentos de peroxidação fotoassistida UV/H₂O₂ foram investigados em efluente sintético contendo simultaneamente TCS e IBU. Os ensaios foram executados utilizando concentrações 34 mg L⁻¹ de IBU e 15 mg L⁻¹ de TCS. O pH do efluente foi mantido em 6,0 respeitando os limites de descarte de efluentes em corpos hídricos. Os ensaios foram executados em temperatura ambiente (25 \pm 2°C).

A lâmpada UV foi pré-aquecida por 30 min antes do efluente ser submetido a irradiação, de maneira a ocorrer uma emissão uniforme de ultravioleta (WANG et al., 2021). Após a dissolução dos contaminantes e imediatamente antes da irradiação da solução, foi acrescentado a solução concentrada de H₂O₂ (35%, êxodo científica). O balão foi aferido ao volume do reator, foram avaliadas as concentrações de 5, 10 e 15 mg L⁻¹ de H₂O₂, baseado em valores médios da literatura (LIU et al., 2016; PENG et al., 2017). O volume de efluente no reator foi de 2 L.

Uma alíquota de 15 ml foi removida anteriormente ao início da irradiação para determinação inicial de DQO e COT. Também foi retirada uma alíquota de 5 mL para determinação do residual de H₂O₂ em béquer, sendo posteriormente transferido uma alíquota do volume com auxílio de uma seringa de vidro e um filtro PTFE 0,45 μm para um frasco do tipo vial, para determinação cromatográfica da concentração.

As amostragens ocorreram nos tempos: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 30, 60 e 75 min, ou até a concentração obtida estar abaixo do nível de detecção (ND) do cromatógrafo. O volume total retirado pelas amostragens representa 3,75% do volume do reator.

Os parâmetros cor e DQO do efluente foram avaliados no início e no final do processo. Os ensaios para avaliação da peroxidação fotoassistida buscaram avaliar a influência da concentração de H₂O₂ na degradação dos contaminantes alvo. Todos os ensaios foram executados em triplicata.

4.5. Ajuste ao modelo cinético e meia vida de degradação

Os dados cinéticos obtidos através das amostragens dos reatores foram ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem de maneira a obter a constante de degradação fotolítica (k'). A taxa de degradação de pseudo-primeira ordem é representada pela Equação 8, a meia vida de degradação é expressa pela Equação 9. Ambas as equações foram apresentadas por Luo et al. (2018).

$$-k' t = \ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) \quad (8)$$

Onde k' é a constante de degradação de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), t é o tempo (min), C_t é a concentração em qualquer instante t e C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} \quad (9)$$

Onde $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida do contaminante (min) e k' a constante de degradação de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

4.6. Determinação da Energia Elétrica por Ordem de magnitude (E_{EO})

A E_{EO} é uma figura de mérito atribuída primeiramente por Bolton em 1996 e publicada posteriormente por Bolton et al. (2001) através da comissão de fotoquímica da IUPAC. A figura de mérito é utilizada para o desenvolvimento técnico e aplicação de tecnologias oxidativas avançadas. É um parâmetro que expressa a energia elétrica necessária para oxidação de um contaminante alvo por uma ordem de grandeza. A aplicação em reatores batelada é expressa

pela Equação 10, respeitando o comportamento cinético de pseudo-primeira ordem, podendo então ser expressa pela Equação 11.

$$E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times \log(C_0 / C_f)} \quad (10)$$

$$E_{EO} = \frac{38.4 \times P}{V \times k'} \quad (11)$$

Onde E_{EO} é a energia elétrica por ordem de magnitude ($\text{kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$), P é a potência da lâmpada (kW), t é o tempo requerido para degradação (h), V é o volume de solução (L), C_0 e C_f são as concentrações iniciais e finais do contaminante (mg L^{-1}) e k' é a constante de degradação de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

4.7. Análise estatística

Todos os experimentos ocorreram em triplicata, os resultados são mostrados como valores médios \pm desvio padrão, exceto para os modelos matemáticos, onde são apresentados apenas valores médios dos dados tratados. Os dados foram analisados utilizando o software GraphPad Prism 8 (versão 8.0.1) e Microsoft Excel (versão 2103). Os gráficos foram gerados através do software GraphPad Prism 8 (versão 8.0.1).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2. Fotólise direta UV

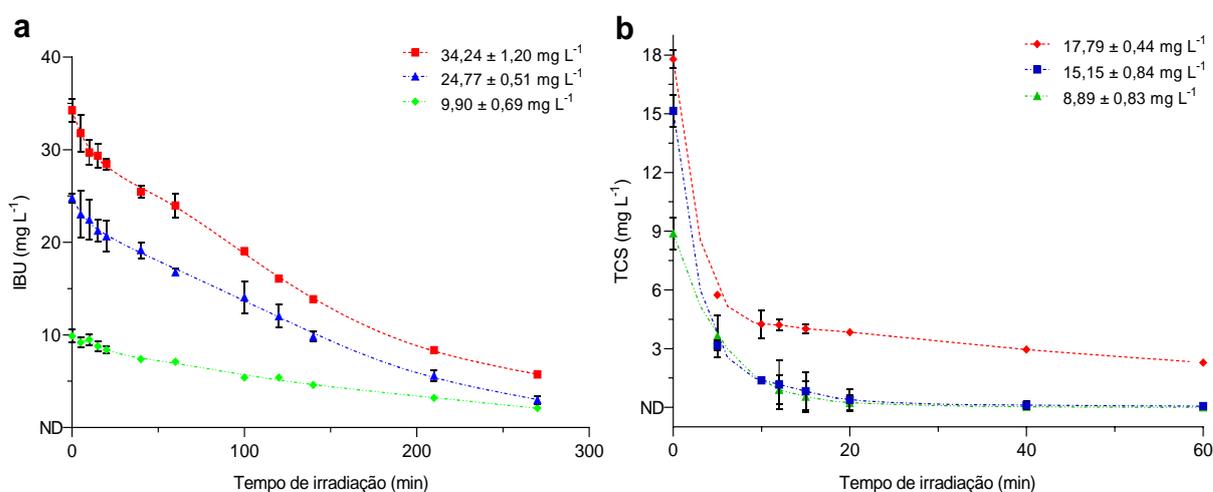
Os experimentos em fotólise direta avaliaram a utilização do sistema UV na oxidação dos contaminantes. Para isto, buscou-se entender os efeitos causados pelas diferentes concentrações de IBU e TCS e pelas diferentes frações de espécies químicas existentes no meio, através da mudança de pH. Os resultados obtidos através das análises destes efeitos são mostrados nos próximos itens.

5.2.1. Avaliação do efeito da concentração

A presença de diferentes concentrações de IBU e TCS em efluentes líquidos, justifica a necessidade de entendimento do efeito deste parâmetro no processo de degradação. Tal efeito sobre a foto-oxidação de IBU e TCS em efluente sintético, foi avaliado utilizando 2L de efluente

em pH 6,0 através do sistema de fotólise direta UV. A faixa de pH foi adotada de maneira a simular os valores para lançamento em corpos hídricos, respeitando a legislação CONAMA nº 430/2011. A Figura 2 mostra o efeito de diferentes concentrações de IBU e TCS no sistema fotoquímico direto.

Figura 2 – Efeito da concentração na degradação temporal de (a) IBU e (b) TCS em efluente sintético pH = 6,0 pelo sistema de fotólise direta UV.



Fonte: Elaborado pelo autor

É possível notar a similaridade do comportamento das curvas, entre as diferentes concentrações de contaminantes. Para o ibuprofeno (Figura 2a), quando em concentração inicial $IBU_0 = 34,24 \pm 1,24 \text{ mg L}^{-1}$ o sistema apresentou remoção de 83,28% em 270 min, ocorrendo uma concentração remanescente de $5,73 \pm 0,16 \text{ mg L}^{-1}$.

A redução da concentração inicial acarretou na redução da concentração remanescente. Em termos de eficiência de degradação, o valor mais alto foi atingido pelo sistema com $IBU_0 = 24,77 \pm 0,51$, cerca de 88,10%, de maneira geral, a média da eficiência foi de 82,63% entre todos os experimentos. Wang et al. (2019), em 90 min de irradiação utilizando um sistema UV-LED reportou degradação de 51,58% utilizando concentração inicial de $41,25 \text{ mg L}^{-1}$ em 8 mL, valor inferior ao obtido por este estudo.

O sistema não mostrou ser amplamente afetado pela concentração de IBU para valores inferiores a $34,24 \pm 1,24 \text{ mg L}^{-1}$, onde a diferença entre ensaios foi de $0,88 \pm 0,43 \text{ mg L}^{-1}$, valor inferior a diferença final entre o experimento com maior concentração e menor concentração, sendo este $3,63 \pm 0,21 \text{ mg L}^{-1}$. Assim mostrando existir algum efeito na eficiência de remoção quando utilizado altas concentrações.

Peng et al. (2017) atribui tal comportamento a alta presença de intermediários, que dificultam as reações de oxidação de IBU. Wang et al., 2019, empregando concentrações de 41,26 – 103,14 mg L⁻¹ mostraram que a taxa de foto-oxidação de IBU é diretamente proporcional a concentração inicial de IBU, indo de encontro aos resultados sugeridos por este trabalho, onde concentrações acima de $\geq 34,24$ mg L⁻¹ afetam a eficiência de remoção do sistema de foto-oxidação UV.

A degradação de TCS (Figura 2b) se mostrou não ser afetada diretamente pela concentração inicial de TCS (TCS₀), até $15,15 \pm 0,84$ mg L⁻¹, visto que em 60 min de exposição cerca de 99,5% das concentrações TCS₀ = $15,15 \pm 0,84$ mg L⁻¹ e TCS₀ = $8,89 \pm 0,83$ mg L⁻¹ foram degradadas. No entanto, concentrações acima deste valor mostram afetar o sistema de degradação, de maneira semelhante ao comportamento do IBU. No experimento com TCS₀ = $17,79 \pm 0,44$ a eficiência de degradação foi de 87,12% em 60 min, apresentando uma concentração remanescente de $2,29 \pm 0,01$ mg L⁻¹.

Iovino et al. (2019) utilizaram um sistema de fotólise direta UV em pH 6,0 e concentrações de 4,48 – 17,89 mg L⁻¹ em 100 mL, concluíram que 80% da concentração inicial foi degradada nos primeiros 5 min. Iovino et al. (2019) ainda reportaram concentração remanescente de 0,049 mg L⁻¹ quando TCS₀ = 7,78 mg L⁻¹ em sistema de fotólise direta UV após 60 min de irradiação em 100 mL de solução, valor este, inferior ao apresentado neste trabalho, pois quando utilizada TCS₀ = $8,89 \pm 0,83$ mg L⁻¹, obteve-se valores de concentração remanescente de $0,03 \pm 0,05$ mg L⁻¹, após 40 min de irradiação, sendo o contaminante encontrado abaixo do nível de detecção do cromatógrafo (ND) após 60 min.

5.2.2. Avaliação do efeito da especiação química

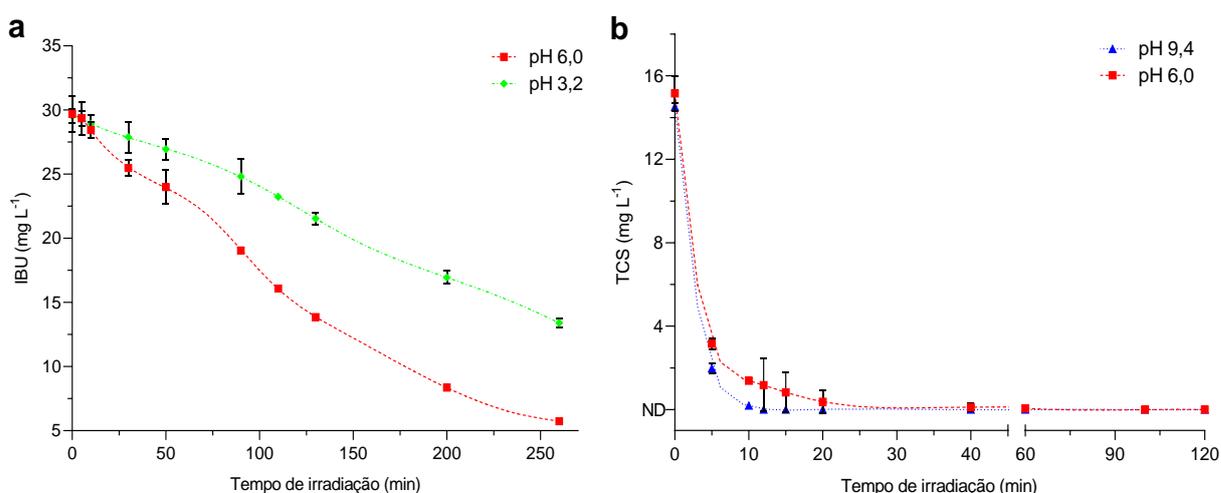
A especiação química foi avaliada através da dissolução dos contaminantes em diferentes faixas de pH, respeitando o *pKa* de cada poluente alvo. De maneira geral, a espécie molecular é favorecida quando $\text{pH} < \text{pKa}$ e a aniônica quando $\text{pH} > \text{pKa}$.

Foram utilizados *pKa* = 4,9 e 7,9 para IBU e TCS, respectivamente. Para IBU, os testes foram executados em $\text{pH} = 6,0$, onde é prevalecida a existência da espécie aniônica, cerca de 92,64%, e em $\text{pH} 3,2$, sendo este majoritariamente em sua forma molecular neutra, 95,2%. Os dados obtidos mostram maior eficiência da degradação de IBU⁻ do que IBU, sendo o contaminante reduzido em 83,2% em 270 min (Figura 3a).

Tais resultados estão de acordo com valores reportados por Iovino et al. (2016) e Zhang et al. (2015), que observaram o decréscimo da eficiência de oxidação com o decréscimo do pH, obtendo os menores valores de oxidação próximos ao pH 3.

Quando comparado ao TCS, é notável a maior dificuldade de oxidação da molécula de IBU pelo sistema UV. Tal comportamento pode ser justificado pela diferença entre as moléculas. A presença de certos grupos funcionais como fenol (Ar–OH), ligações C–H e cloreto de arila (Ar–Cl) na molécula de TCS, podem facilitar reações fotoquímicas estimuladas pela absorção direta de radiação ultravioleta (AHMAD et al., 2016; BARTOLOMEU et al., 2018), enquanto a molécula de IBU apresenta apenas ligações C–H.

Figura 3 – Efeito da especiação química na degradação temporal de (a) IBU pH = 6,0 e 3,2 e (b) TCS pH = 9,4 e 6,0 em efluente sintético pelo sistema de fotólise direta UV. $[IBU]_0 = 29,61 \pm 0,59 \text{ mg L}^{-1}$, $[TCS]_0 = 15,10 \pm 0,43 \text{ mg L}^{-1}$



Fonte: Elaborado pelo autor

Para TCS, os testes foram realizados em pH = 9,4, qual é prevalecida a presença de espécies aniônicas, estimada em 96,93%, e em pH 6,0, sendo este majoritariamente em sua forma molecular neutra, 98,76%.

O sistema em pH 9,4 mostrou-se muito mais eficiente, visto que após 10 min a concentração de TCS já estava abaixo do nível de detecção do cromatógrafo, em pH 6,0 esse resultado só foi obtido entre 60 e 100 min. A forma desprotonada de TCS^- mostrou ser mais suscetível a degradação por fotólise direta do que a forma molecular de TCS. Quando em pH 9,4 a oxidação média de TCS^- foi de 98,73% em 10 min.

Tal resultado vem ao encontro de dados reportados por Iovino et al. (2019), que em sistema de fotólise direta UV em reator com 100 mL e TCS em pH 10, atingiu remoção próxima a 99% em menos de 30 min. Quando comparado ao pH 6, a forma aniônica da molécula mostrou ser mais eficiente para degradação. É sugestivo afirmar que este processo pode ter acontecido devido ao percentual de ânions desprotonados do grupo fenol presente no efluente sintético, sendo este afetado com o aumento do pH, aumentando o coeficiente de absorção molar (HUANG et al., 2018).

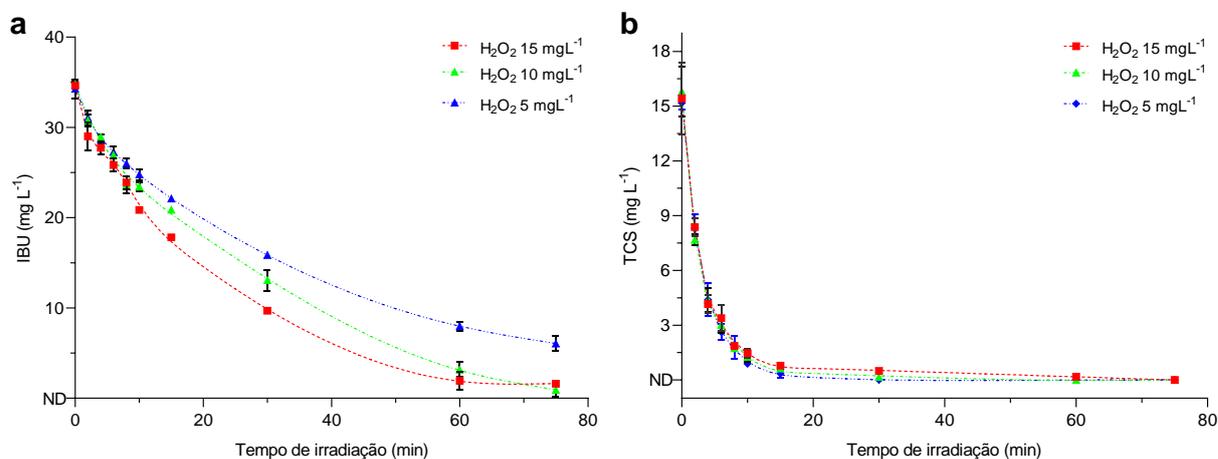
5.3. Peroxidação fotoassistida UV/H₂O₂

A peroxidação fotoassistida foi avaliada através de diferentes concentrações de H₂O₂ em efluente sintético contendo IBU e TCS em pH = 6,0 e temperatura ambiente (25 ± 2°C). Foram utilizadas as concentrações de 15, 10 e 5 mg L⁻¹ de H₂O₂. A utilização de H₂O₂ visa aumentar a velocidade de degradação dos contaminantes alvo através da oxidação por radicais •OH.

O alto período de tempo para degradação de IBU pelo sistema de fotólise direta justifica a utilização de H₂O₂ como agente oxidante, agindo em conjunto com a radiação UV no sistema UV/H₂O₂. Os resultados mostram uma redução do tempo de oxidação do contaminante, quando comparado ao sistema direto UV em pH 6,0. A redução de tempo foi de 195 min quando utilizada a menor concentração de H₂O₂ (5 mg L⁻¹) e de 225 min quando utilizada a maior concentração de H₂O₂ (15 mg L⁻¹).

O sistema mostrou maior eficiência para degradação de IBU quando utilizado 10 mg L⁻¹ de H₂O₂, resultando em uma oxidação de 97,39% do contaminante após 75 min (Figura 4a). A utilização de 15 e 5 mg L⁻¹ de H₂O₂ acarretaram em 95,38% e 82,32% de oxidação, respectivamente. Peng et al. (2017) reportaram remoções de 82,4% de IBU em 30 min de sistema UV/H₂O₂ quando utilizado 20 mg L⁻¹ e 15 mg L⁻¹ de IBU em 200 mL e lâmpada de 75W. Este estudo, em 30 min de irradiação, e 34,5 mg L⁻¹ de IBU obteve oxidação de 72,03% do contaminante alvo em sistema com 15 mg L⁻¹ de H₂O₂.

Figura 4 – Efeito da presença de H_2O_2 , 15, 10 e 5 mg L^{-1} , na degradação temporal de (a) IBU e (b) TCS em efluente sintético $\text{pH} = 6,0$ pelo sistema UV/ H_2O_2 . $[\text{IBU}]_0 = 34,5 \pm 0,25 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{TCS}]_0 = 15,46 \pm 0,31 \text{ mg L}^{-1}$



Fonte: Elaborado pelo autor

O sistema UV/ H_2O_2 não mostrou ser altamente eficiente na degradação de TCS quando comparada ao sistema UV em $\text{pH} = 9,4$, na qual a oxidação de TCS em mesma concentração, ocorreu entre 10 e 12 min.

O sistema UV/ H_2O_2 obteve melhores resultados de oxidação inversamente proporcionais a concentração de H_2O_2 no meio para TCS. A utilização de 5 mg L^{-1} de H_2O_2 degradou 97,69 mg L^{-1} de TCS no efluente sintético em 15 min, estando abaixo do limite de detecção entre 15 e 30 min de irradiação, valores atingidos para os sistemas de 10 e 15 mg L^{-1} apenas entre 30 – 60 min e entre 60 – 75 min, respectivamente.

Huang et al., 2018 reportou a eficiência do processo UV/ H_2O_2 na degradação de TCS, obtendo cerca de 82,2% do contaminante alvo oxidado, mostrando a importância da $\cdot\text{OH}$ na decomposição dos poluentes.

O H_2O_2 não mostrou ser totalmente decomposto pela radiação UV, sendo encontrado seu residual em todos os tratamentos. Para os experimentos de 15, 10 e 5 mg L^{-1} de H_2O_2 , após 60 min, um residual de 10, 5 e 5 mg L^{-1} de H_2O_2 no efluente sintético foi encontrado. Liu et al. (2016) também reportaram demora no consumo de H_2O_2 em sistema UV/ H_2O_2 , sendo consumido em 20% após 10h utilizando 17 mg L^{-1} de H_2O_2 .

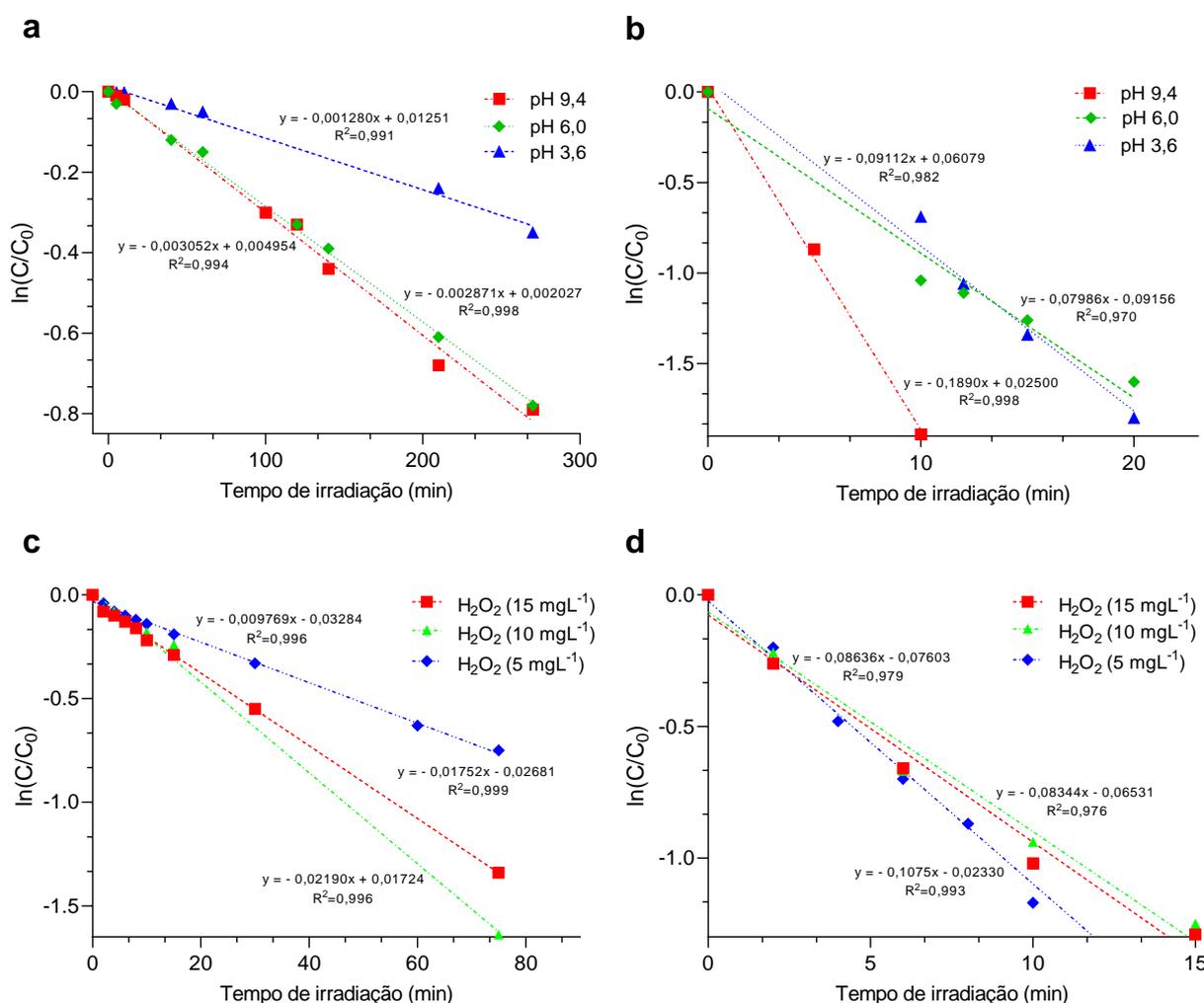
5.4. Modelo cinético e meia vida de degradação fotoquímica

A cinética de degradação foi ajustada ao modelo de pseudo-primeira ordem. O comportamento linear da adequação dos dados à Equação 4 comprova a correta utilização deste modelo. A integração temporal da variação da concentração provê a equação da taxa de degradação de pseudo-primeira ordem. De maneira prática, k' é a inclinação da curva da regressão linear da adequação dos dados a Equação 4.

A Figura 5 apresenta os modelos cinéticos de degradação de IBU e TCS ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem, em diferentes valores de pH e concentrações de H_2O_2 , apresentando como parâmetro fixo a concentração inicial dos contaminantes alvo para uma melhor comparação. A Tabela 3 lista as constantes e o tempo de meia vida de degradação dos poluentes estudados.

A constante de degradação k'_{TCS^-} foi superior a k'_{TCS} , sendo o contaminante alvo degradado muito mais rapidamente quando os valores de pH aumentaram de 3,6 para 9,4 (Figura 5b). Para IBU o mesmo comportamento foi observado (Figura 5a), a constante de degradação k'_{IBU^-} foi superior a obtida quando o contaminante estava em sua forma molecular neutra, k'_{IBU} . Conforme o pH é aumentado, a forma neutra desprotona em solução (Apêndice A), ocorrendo o aumento de k' para IBU, como pode ser observado os valores das constantes em pH 3,6, 6,0 e 9,4 (Tabela 3). Este mesmo comportamento foi observado por Luo et al. (2018), na qual a constante em pH 7,55 foi superior a em pH 3,0 na degradação de IBU por fotólise direta.

Figura 5 – Cinéticas de degradação pelos sistemas UV em pH = 9,4, 6,0 e 3,6, para (a) IBU e (b) TCS e UV/H₂O₂ com [H₂O₂] = 15, 10 e 5 mg L⁻¹ em pH 6,0 para (c) IBU e (d) TCS. [TCS]₀ = 15,46 ± 0,31 mg L⁻¹, [IBU]₀ = 34,5 ± 0,25 mg L⁻¹. As linhas representam o modelo de pseudo-primeira ordem



Fonte: Elaborado pelo autor

Para TCS, o sistema de fotólise direta UV em pH 9,4 mostrou-se mais eficiente na foto-oxidação do contaminante, dado confirmado pelos valores obtidos de k' e $t_{1/2}$ (Tabela 3). Nesta faixa de pH a fração de espécies químicas se encontram em totalidade na forma desprotonada (96,93%). Já para o TCS, foram reportadas altas taxas de fototransformação (SINGER et al.,

2002; BUTH, J.M; GRANDBOIS, M.; VIKESLAN P.J.; MCNEILL, K.; ARNOLD, 2009; APELL et al., 2020).

Azarpira et al (2019) reportaram constantes de degradação na ordem de 0,131 e 0,0687 para TCS nas concentrações de 7,5 e 10,0 mg L⁻¹ em sistema de degradação UV/Iodeto/ZnO (UIZ) com lâmpadas de 11W de potência em 150 mL de solução, valores estes inferiores aos obtidos por este trabalho, sem a necessidade do emprego de catalisadores e em concentrações superiores.

Tabela 3 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem, meia vida de TCS e IBU em efluente sintético em diferentes reatores de fotólise direta UV e UV/H₂O₂. [TCS]₀ = 15,46 ± 0,31 mg L⁻¹, [IBU]₀ = 34,5 ± 0,25 mg L⁻¹

IBU			TCS			Reator
<i>k'</i> (min ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)	<i>k'</i> (min ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)	
0,0031	0,994	223,60	0,189	0,998	3,66	Fotólise Direta UV pH 9,4
0,0029	0,998	239,01	0,0799	0,970	8,67	Fotólise Direta UV pH 6,0
0,0013	0,991	533,19	0,0911	0,982	7,61	Fotólise Direta UV pH 3,6
0,0175	0,999	39,61	0,0863	0,979	8,03	UV/H ₂ O ₂ (15 mgL ⁻¹) pH 6,0
0,0219	0,996	31,65	0,0834	0,979	8,31	UV/H ₂ O ₂ (10 mgL ⁻¹) pH 6,0
0,0097	0,996	71,46	0,108	0,993	6,42	UV/H ₂ O ₂ (5 mgL ⁻¹) pH 6,0

Fonte: Elaborado pelo autor

Sanchez-Prado et al. (2006) em estudo sobre a fotodegradação de TCS em efluente doméstico, através de radiação UV e solar, constataram que o t_{1/2} para degradação do contaminante foi de 4,8 min em pH em torno de 7, estando assim o poluente majoritariamente em sua forma molecular. Tal resultado aponta para o inverso do reportado neste estudo, no qual o contaminante em sua forma molecular (pH 6,0 e 3,6) apresentou maiores tempos de meia vida de degradação tanto na ausência de H₂O₂ como na presença.

Estes resultados apresentados por Sanchez-Prado et al. (2006) podem ser explicado pela utilização de uma matriz real, onde é possível ocorrer a interferência de diferentes substâncias presentes, e até mesmo, a aceleração da degradação pela presença de matéria orgânica, como reportado por Iovino et al. (2019) utilizando ácidos húmicos como composto modelo de matéria orgânica natural na degradação de TCS por radiação UV.

O sistema utilizado para oxidação de IBU apresentou grandes períodos de meia vida de degradação na ausência de H_2O_2 . Isso pode estar relacionado com a alta concentração de IBU utilizada. Segundo Peng et al., 2017 em experimento utilizando concentrações de 5 – 25 mg L⁻¹ de IBU, o aumento da concentração dificultou o processo de oxidação, visto que a alta concentração de IBU em solução também significa a existência de altas concentrações de intermediários. Tais intermediários atuam como captores de radicais OH, diminuindo a reação do oxidante com o IBU. Peng et al. (2017) ainda concluíram resultados similares aos apresentados por este trabalho, como a dificuldade de oxidação de IBU apenas pela radiação UV.

5.5. Mineralização dos contaminantes

A mineralização dos contaminantes foi verificada através da determinação do Carbono Orgânico Total (COT) presente no reator, anterior e posteriormente aos processos fotoquímicos, e pela Demanda Química de Oxigênio (DQO) (Apêndice B).

Os dados permitiram assegurar a formação de subprodutos de degradação fotoquímica, visto que a quantidade de COT e DQO presente na amostra após o tratamento ainda era alta. A concentração de COT inicial no reator contendo 15,46 ± 0,31 mg L⁻¹ de TCS e 34,5 ± 0,25 mg L⁻¹ de IBU foi de 1553,5 ± 17,6 mg C L⁻¹, após 75 min de tratamento, com concentrações de 15, 10 e 5 mg L⁻¹ de H_2O_2 , foi reduzida para 1383 ± 73,54, 1386,5 ± 72,83 e 1431 ± 21,21 mg C L⁻¹, respectivamente. Os reatores UV em pH 9,4, 6,0 e 3,6 apresentaram mineralização de 47,27%, 34,25% e 45,97%, respectivamente.

Baixos resultados de redução de DQO também foram observados. Assim, é possível assegurar que a presença de H_2O_2 não foi suficiente para mineralizar completamente os subprodutos dos contaminantes. Também é notável a maior eficiência de mineralização dos contaminantes com o aumento da concentração de H_2O_2 . Em reator pH 6,0 com apenas TCS foi obtido uma redução de 40,63% de COT na amostra após 75 min exposta a radiação UV, sem a presença de H_2O_2 . Já para IBU após 270 min de fotólise direta UV ainda permanecia remanescente cerca de 1394 mg C L⁻¹ no reator.

O triclosan é conhecido por sua alta taxa de formação de subprodutos através da fototransformação (APELL et al., 2020). Huang et al. (2018) atentam para não remoção de citotoxinas de subprodutos, pelos processos UV e UV/ H_2O_2 aplicados na oxidação de TCS, até mesmo quando ocorre a redução da concentração do contaminante alvo, sendo necessário o aumento da fluência UV. Trousil et al., utilizando sistema de fotólise direta UV, fotocatalise

heterogênea e ozonização, constatou que não houve mineralização completa de IBU em nenhum dos reatores até mesmo após 3h, utilizando concentração inicial de 20 mg dm⁻³.

5.6. Energia elétrica por ordem de magnitude (E_{EO})

A E_{EO} é o parâmetro utilizado para avaliar a quantidade de energia necessária para o decaimento da concentração do contaminante alvo por ordem de magnitude, ou seja, uma redução de 90% em 1 m³ de água (KEEN et al., 2018).

A Tabela 4 mostra os valores de E_{EO} obtidos nos reatores fotoquímicos empregados para degradação de IBU e TCS em efluente sintético, em diferentes valores de pH e concentrações de H₂O₂. É notável a baixa energia necessária para degradação de TCS, quando comparada ao IBU. Os valores inferiores de E_{EO} para TCS já eram esperados, visto que tal contaminante é muito mais fotossensível que o IBU.

Tabela 4 – E_{EO} necessária para degradação de IBU e TCS em efluente sintético pelos sistemas de fotólise direta UV e UV/H₂O₂. [TCS]₀ = 15,46 ± 0,31 mg L⁻¹, [IBU]₀ = 34,5 ± 0,25 mg L⁻¹

IBU	TCS	Reator
E_{EO}	E_{EO}	
(kWh m ⁻³ ordem ⁻¹)	(kWh m ⁻³ ordem ⁻¹)	
222,97	3,66	Fotólise Direta UV pH 9,4
238,34	8,06	Fotólise Direta UV pH 6,0
531,69	7,59	Fotólise Direta UV pH 3,6
39,50	8,01	UV/H ₂ O ₂ (15 mgL ⁻¹) pH 6,0
31,56	8,28	UV/H ₂ O ₂ (10 mgL ⁻¹) pH 6,0
71,26	6,40	UV/H ₂ O ₂ (5 mgL ⁻¹) pH 6,0

Fonte: Elaborado pelo autor

O baixo valor encontrado de E_{EO} no sistema de fotólise direta UV em pH 9,4 para o TCS pode ser relacionado a ampla presença da espécie de TCS⁻ na solução. Como discutido anteriormente, transformações fotoquímicas ocorrem mais facilmente sobre a forma aniônica desprotonada deste contaminante. Devido à alta interação do TCS com a radiação ultravioleta, as ligações químicas são mais suscetíveis a exposição direta, podendo assim, todas elas serem quebradas (AZARPIRA et al., 2019).

A presença de H_2O_2 no reator não acarretou significativamente na redução da energia necessária para oxidação de TCS, sendo muito mais significante a especiação química do contaminante. A maior presença de espécies desprotonadas reduziu em 51,77% a quantidade de energia necessária, quando comparado com o pH 3,6 onde existe majoritariamente a forma molecular da substância alvo.

Azarpira et al. (2019) utilizando um sistema oxidativo avançado baseado em UV/Iodeto/ZnO (UIZ) em um reator fotoquímico tubular de 150 mL e uma lâmpada UV de 11W de potência atingiu valores de E_{EO} na faixa de 2,48 – 12,29 kWh m⁻³ ordem⁻¹ para degradação de TCS entre 1 e 10 mg L⁻¹. Estes valores reportados por Azarpira et al. (2019) são inferiores aos desenvolvidos por este trabalho, onde em um maior volume de efluente, foi possível atingir quantidade inferiores de energia necessária para degradação de TCS, assim implicando na redução de custos para oxidação deste contaminante através de um sistema mais simples de operação, quando comparado a um reator tubular e sem a necessidade do emprego de catalisadores químicos.

Para degradação de IBU, o sistema fotoquímico apresentou a necessidade do emprego de H_2O_2 para redução da energia necessária. O IBU mostrou-se de difícil remoção através do sistema de fotólise direta UV, tornando-se mais oneroso que para remoção de TCS, sendo necessário maiores tempos de irradiação e assim, maior emprego de energia elétrica.

A utilização de 15 mg L⁻¹ de H_2O_2 reduziu em 82,29% a energia necessária para degradação de IBU. Apesar de a utilização de H_2O_2 significar a implementação de mais um custo ao sistema, a alta redução da utilização de energia para degradação, e a baixa concentração de H_2O_2 torna o custo com o oxidante muito menos significativo.

Trousil et al. (2018) reportou E_{EO} de 136,2 kWh dm⁻³ utilizando lâmpada UV de 11W de potência em um volume de 20 dm⁻³ e concentração de 20 mg dm⁻³ de IBU em um reator com recirculação, quando utilizado o sistema UV/ H_2O_2 com concentração de 0.5 g dm⁻³ de oxidante, a energia necessária para degradação de 90% do contaminante passou para ordem de 61,2 kWh dm⁻³, redução de 55,1% do consumo energético.

6. CONCLUSÃO

Através das análises coletadas é possível assegurar a não existência de efeitos na diminuição da eficiência do processo direto UV, causados pela concentração na oxidação de IBU e TCS, até valores ≤ 15 mg L⁻¹ e ≤ 15 mg L⁻¹ para TCS e IBU, respectivamente.

O sistema direto UV é altamente afetado pela diferença de espécies químicas no efluente. Para IBU o sistema otimizado é beneficiado em pH 6,0 quando é majoritariamente existente a espécie aniônica, o mesmo comportamento ocorre com TCS, sendo este altamente beneficiado em pH 9,4.

De maneira geral, a boa eficiência de remoção em valores de pH mais alcalinos ou próximos da neutralidade são pontos positivos para o tratamento de efluentes líquidos, do ponto de vista econômico. O sistema em pH 9,4 obteve valores abaixo do nível de detecção do cromatógrafo após 10 min, a menor E_{EO} , e o maior valor de k' , sendo este o melhor resultado obtido para degradação de TCS. Assim, para tal contaminante não é necessário o incremento de catalisadores para acelerar a oxidação, reduzindo custos do tratamento. Para IBU o sistema de fotólise direta não foi satisfatório, exigindo longos períodos de tempo e alta E_{EO} , tornando o processo mais oneroso.

A oxidação em reator UV/H₂O₂ foi determinado como sistema mais indicado para degradação de IBU, visto que os dados apontam para menor interação com a radiação UV deste contaminante quando comparado ao TCS, estes, comprovados pelas diferenças entre os valores de k' .

O sistema UV/H₂O₂ para oxidação de IBU reduziu os valores de E_{EO} e o tempo necessário para decaimento da concentração. Cerca de 97,39% do contaminante foi oxidado quando utilizado 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ em 75 min de irradiação. O sistema UV/H₂O₂ foi eficiente para oxidação de TCS, porém, melhores resultados foram obtidos em fotólise direta UV em pH 9,4.

Os resultados apontam para mineralização incompleta dos contaminantes alvo após ambos os tratamentos, UV e UV/H₂O₂. Cerca de 10,75% foi mineralizado no reator com 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 47,27% em reator UV pH 9,4, comprovando assim a formação de subprodutos de degradação, que podem acarretar em substâncias tóxicas. Apesar da mineralização não completa, o sistema UV mostrou-se mais eficiente.

Por fim, os processos UV e UV/H₂O₂ obtiveram bons resultados para utilização como polimento final, sendo indicado a utilização da fotólise direta UV para oxidação de TCS e o incremento de H₂O₂ para IBU. É sugestivo para futuros estudos, a execução de ensaios toxicológicos para verificação da toxicidade aos organismos pelos subprodutos gerados.

REFERÊNCIAS

AHMAD, I. et al. Photostability and Photostabilization of Drugs and Drug Products. **International Journal of Photoenergy**, v. 2016, 2016.

ANTUNES, S. C. et al. Biochemical effects of acetaminophen in aquatic species: Edible clams *Venerupis decussata* and *Venerupis philippinarum*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 9, p. 6658–6666, 2013.

APELL, J. N. et al. Linking Triclosan's Structural Features to Its Environmental Fate and Photoproducts. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 22, p. 14432–14441, 2020.

APHA, AWWA, WEF, 2012. **Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater**, 22nd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC.

ARNOLD, K. E. et al. Assessing the exposure risk and impacts of pharmaceuticals in the environment on individuals and ecosystems. **Biology Letters**, v. 9, n. 4, 2013.

AZARPIRA, H. et al. Photo-catalytic degradation of triclosan with UV/iodide/ZnO process: Performance, kinetic, degradation pathway, energy consumption and toxicology. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 371, n. October 2018, p. 423–432, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.041>>.

BALAKRISHNA, K. et al. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 137, n. April 2016, p. 113–120, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.11.014>>.

BANDALA, E. R. et al. Impacts of COVID-19 pandemic on the wastewater pathway into surface water: A review. **Science of the Total Environment**, v. 774, p. 145586, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145586>>.

BARCELÓ, D.; PETROVIĆ, M. **Emerging Contaminants from industrial and municipal waste: Occurrence, Analysis and Effects**. [s.l: s.n.]

BARTOLOMEU, M. et al. Wastewater chemical contaminants: remediation by advanced oxidation processes. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 17, n. 11, p. 1573–1598, 2018.

BUTH, J.M.; GRANDBOIS, M.; VIKESLAN P.J.; MCNEILL, K.; ARNOLD, W. A. Aquatic photochemistry of chlorinated triclosan derivatives: Potential source of polychlorodibenzo-p-dioxins. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 28, n. 12, p. 2555–2563, 2009.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho

CHÁVEZ, A. M. et al. Treatment of highly polluted industrial wastewater by means of sequential aerobic biological oxidation-ozone based AOPs. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, n. September 2018, p. 89–98, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.064>>.

CHOWDHURY, P. et al. Direct UV photolysis of pharmaceutical compounds: Determination of pH-dependent quantum yield and full-scale performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, n. July 2019, p. 122460, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122460>>.

COHA, M. et al. Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs. **Chemical Engineering Journal**, v. 414, n. September 2020, p. 128668, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128668>>.

COUTO, C. F.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, n. April, p. 100927, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100927>>.

CUERDA-CORREA, E. M.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. **Water (Switzerland)**, v. 12, n. 1, 2020.

DHILLON, G. S. et al. Triclosan: Current status, occurrence, environmental risks and bioaccumulation potential. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, n. 5, p. 5657–5684, 2015.

DOMINGUES, E. et al. Advanced oxidation processes perspective regarding swine wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 776, p. 145958, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145958>>.

ESCHER, B. I. et al. Screening test battery for pharmacals in urine and wastewater. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 24, n. 3, p. 750–758, 2005.

ESPEJO, W. et al. Environment and COVID-19: Pollutants, impacts, dissemination, management and recommendations for facing future epidemic threats. **Science of the Total Environment**, v. 747, p. 141314, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141314>>.

FANG, T. H. et al. The occurrence and distribution of pharmaceutical compounds in the effluents of a major sewage treatment plant in Northern Taiwan and the receiving coastal waters. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 7, p. 1435–1444, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.04.008>>.

FDA -Food and Drug Administration. Safety and Effectiveness of Consumer Antiseptics; Topical Antimicrobial Drug Products for Over-the-Counter Human Use. v. 81, p. 61106-61130, 2016

_____. Safety and Effectiveness of Health Care Antiseptics; Topical Antimicrobial Drug Products for Over-the-Counter Human Use. v. 82, p. 60474-60503

FARRÉ, MARINEL; PÉREZ, SANDRA; KANTIANI, LINA; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 991–1007, 2008.

FRIULI, V. et al. Influence of Dissolution Media and Presence of Alcohol on the In Vitro Performance of Pharmaceutical Products Containing an Insoluble Drug. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 107, n. 1, p. 507–511, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.xphs.2017.06.001>>.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.

GEORGE, J. S.; RAMOS, A.; SHIPLEY, H. J. Tanning facility wastewater treatment: Analysis of physical-chemical and reverse osmosis methods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 969–976, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.011>>.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 9, n. 4, p. 335–352, 1987.

GOPALAKRISHNAN, S. et al. Sensitive and selective determination of triclosan using visual spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 254, p. 119623, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119623>>.

GUIDONY, N. S. et al. ABC proteins activity and cytotoxicity in zebrafish hepatocytes exposed to triclosan. **Environmental Pollution**, v. 271, 2021.

HAN, S. et al. Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*. **Aquatic Toxicology**, v. 98, n. 3, p. 256–264, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.02.013>>.

HERSH, E. V.; DIONNE, R. A. **Nonopioid Analgesics**. Seventh Ed ed. [s.l.] Elsevier, 2017.

HIGTON, F. The pharmaceuticals of ibuprofen. In: *Ibuprofen: A Critical Bibliographic Review*, Estados Unidos: CRC Press, 1999, Cap. 3, p. 55-64.

HUANG, Y. et al. Efficient degradation of cytotoxic contaminants of emerging concern by UV/H₂O₂. **Environmental Science Water Research & Technology**, v. 4, p. 1272–1281, 2018.

HUGHES, S. R.; KAY, P.; BROWN, L. E. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 661–677, 2013.

IOVINO, P. et al. Ibuprofen photodegradation in aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 22, p. 22993–23004, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7339-0>>.

IOVINO, P. et al. Triclosan photolysis: operating condition study and photo-oxidation pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 377, n. February, p. 121045, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.132>>.

JAMERSON, B. D.; HARYADI, T. H. The use of ibuprofen to treat fever in COVID-19: A possible indirect association with worse outcome? **Medical Hypotheses**, v. 144, n. April, p. 109880, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mehy.2020.109880>>.

JIMÉNEZ-SILVA, V. A. et al. Study of the ibuprofen impact on wastewater treatment mini-plants with bioaugmented sludge. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 123, p. 140–149, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.08.006>>.

KEEN, O. et al. Standard reporting of Electrical Energy per Order (E_{EO}) for UV/H₂O₂ reactors (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 90, n. 9, p. 1487–1499, 2018.

LIU, YIQING; HE, XUEXIANG; FU, YONGSHENG; DIONYSIOU, D. Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1317–1327, 2016.

LIU, J. et al. UV-driven hydroxyl radical oxidation of tris(2-chloroethyl) phosphate: Intermediate products and residual toxicity. **Chemosphere**, v. 190, p. 225–233, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.111>>.

LUO, S. et al. UV direct photolysis of sulfamethoxazole and ibuprofen: An experimental and modelling study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 343, p. 132–139, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.019>>.

MA, D. et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>>.

MARTÍN, J. et al. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239–240, p. 40–47, 2012.

MARTYNIUK, C. J. et al. Twenty years of transcriptomics, 17 α -ethinylestradiol, and fish. **General and Comparative Endocrinology**, p. 113325, 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016648019304320>>.

MCCLELLAN, K.; HALDEN, R. U. Pharmaceuticals and personal care products in archived U. S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 658–668, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.032>>.

MEZCUA, M. et al. Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 524, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 241–247, 2004.

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

NADOOR, M.; BOUKRAA, F.; BENABOURA, A. Removal of Diclofenac, Paracetamol and Metronidazole using a carbon-polymeric membrane. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103080, 2019a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103080>>.

NADOOR, M.; BOUKRAA, F.; BENABOURA, A. Removal of Diclofenac, Paracetamol and

Metronidazole using a carbon-polymeric membrane. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, 2019b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103080>>.

PEMBERTON, R. M.; HART, J. P. Electrochemical behaviour of triclosan at a screen-printed carbon electrode and its voltammetric determination in toothpaste and mouthrinse products. **Analytica Chimica Acta**, v. 390, n. 1–3, p. 107–115, 1999.

PENG, M. et al. Photo-degradation ibuprofen by UV/H₂O₂ process: response surface analysis and degradation mechanism. **Water Science & Technology**, v. 75, n. 12, p. 1–18, 2017.

PERUSSOLO, M. C. et al. Integrated biomarker response index to assess toxic effects of environmentally relevant concentrations of paracetamol in a neotropical catfish (*Rhamdia quelen*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 182, n. January, p. 109438, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109438>>.

REDE, D. et al. Individual and mixture toxicity evaluation of three pharmaceuticals to the germination and growth of *Lactuca sativa* seeds. **Science of the Total Environment**, v. 673, p. 102–109, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.432>>.

SANCHEZ-PRADO, L. et al. Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction. **Chemosphere**, v. 65, n. 8, p. 1338–1347, 2006.

SINGER, H. et al. Triclosan: Occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: Field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 23, p. 4998–5004, 2002.

TRAN, N. H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. **Water Research**, v. 133, p. 182–207, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>>.

TROUSIL, V. et al. Paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solutions by ozonation and photochemical processes. **Environment Protection Engineering**, v. 44, n. 4, p. 159–175, 2018.

UNEP. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Conference of plenipotentiaries on the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. **Final act of the conference of Plenipotentiaries on the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants:** Stockholm, 2001, 44p. Disponível em : <<http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/History/Documents/tabid/62/Default.aspx> >. Acesso em: 12 abr. 2021

VERAS, T. B. et al. Analysis of the presence of anti-inflammatories drugs in surface water: A case study in Beberibe river - PE, Brazil. **Chemosphere**, v. 222, p. 961–969, 2019.

WANG, L. et al. Gene response of CYP360A, CYP314, and GST and whole-organism changes in *Daphnia magna* exposed to ibuprofen. **Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology**, v. 179, p. 49–56, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cbpc.2015.08.010>>.

WANG, P. et al. Mechanistic insight into the degradation of ibuprofen in UV/H₂O₂ process

via a combined experimental and DFT study. **Chemosphere**, v. 267, n. xxxx, p. 128883, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128883>>.

WANG, Q.; SU, M. A preliminary assessment of the impact of COVID-19 on environment – A case study of China. **Science of the Total Environment**, v. 728, p. 138915, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138915>>.

WANG, Z. et al. Degradation of Ibuprofen by UV-LED/catalytic advanced oxidation process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, n. March, p. 100808, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100808>>.

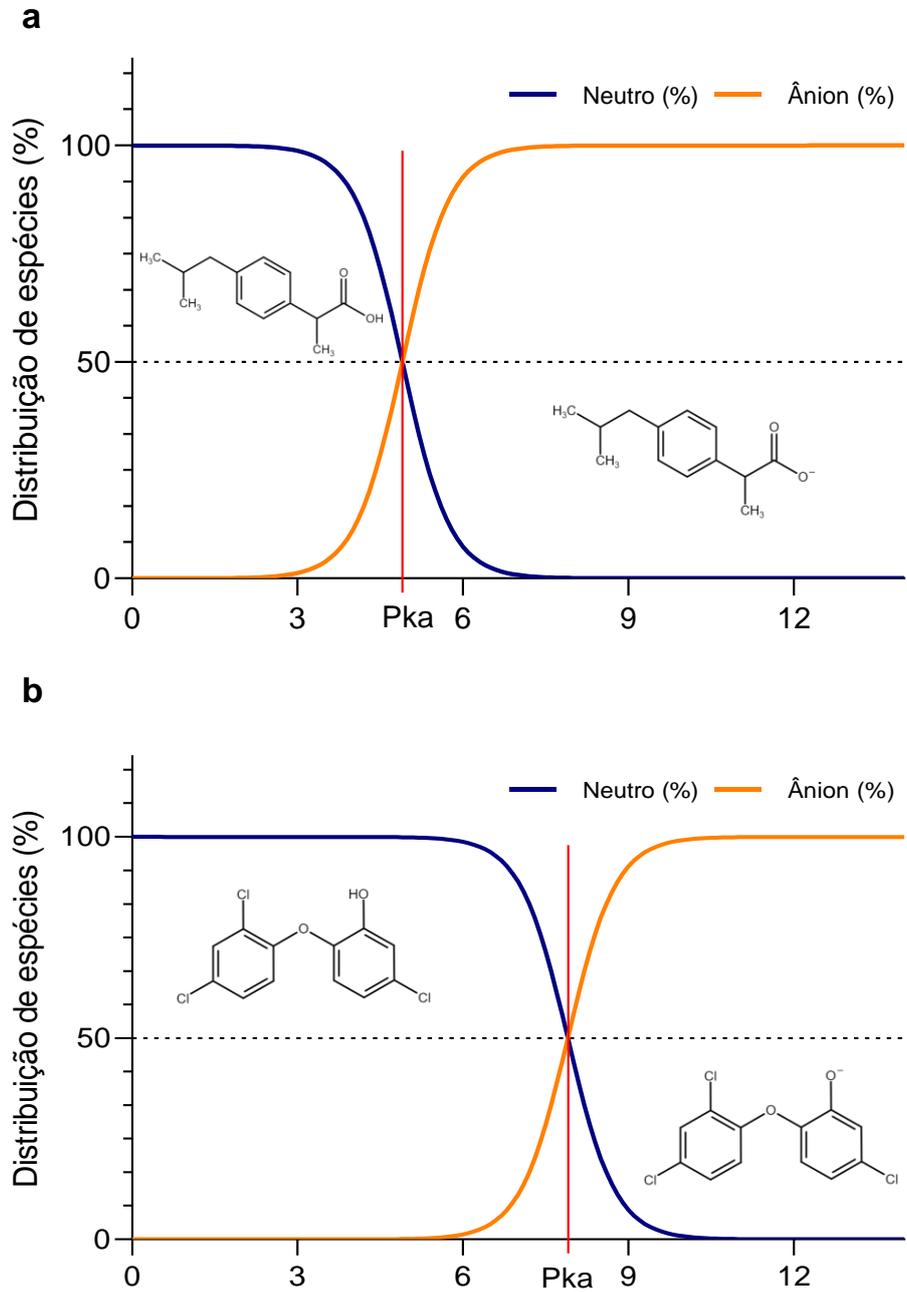
WOLS, B. A.; HOFMAN-CARIS, C. H. M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. **Water Research**, v. 46, n. 9, p. 2815–2827, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.036>>.

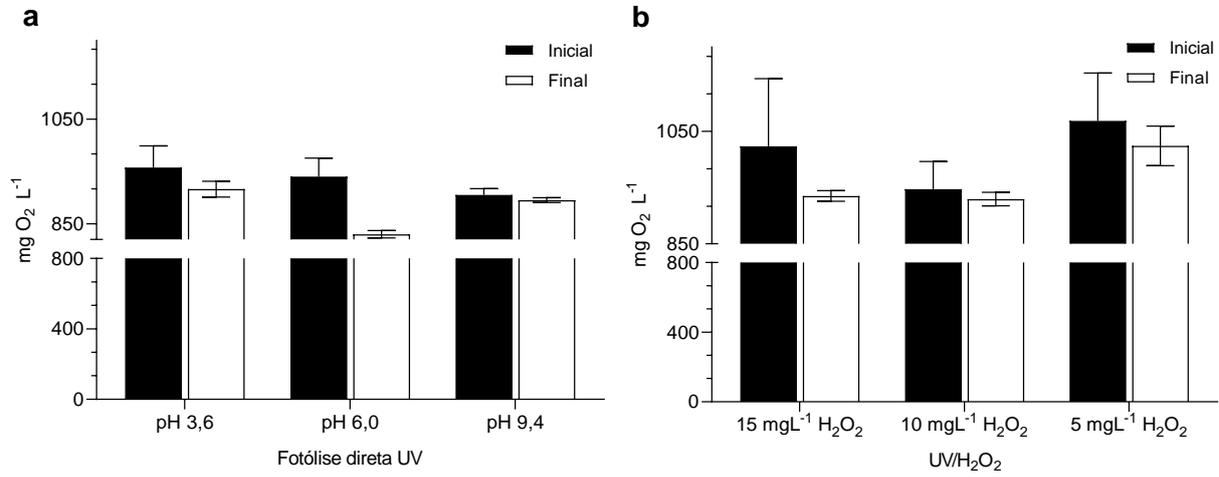
YUNUS, A. P.; MASAGO, Y.; HIJIOKA, Y. COVID-19 and surface water quality: Improved lake water quality during the lockdown. **Science of the Total Environment**, v. 731, p. 139012, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139012>>.

ZHANG, X. et al. Environmental sustainability: a pressing challenge to biological sewage treatment processes. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, v. 12, p. 1–5, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.05.006>>.

ZHU, M. et al. Responses of microbial communities and their interactions to ibuprofen in a bio-electrochemical system. **Journal of Environmental Management**, v. 289, n. November 2020, p. 112473, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112473>>.

APÊNDICE A – FRAÇÕES DE ESPÉCIES QUÍMICAS (a) IBU E (b) TCS



APÊNDICE B – DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Fonte: Elaborado pelo autor