

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

LAURA FRANZEN RAMOS

PROCESSOS BASEADOS EM IRRADIAÇÃO UV APLICADOS À
MINERALIZAÇÃO DE ERITROMICINA

Porto Alegre

2018

LAURA FRANZEN RAMOS

PROCESSOS BASEADOS EM IRRADIAÇÃO UV APLICADOS À
MINERALIZAÇÃO DE ERITROMICINA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientadora: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Vice-Coordenador: Afonso Reguly

CIP - Catalogação na Publicação

Franzen Ramos, Laura
Processos baseados em irradiação UV aplicados à
mineralização de eritromicina / Laura Franzen Ramos. -
- 2018.
87 f.
Orientadora: Andréa Moura Bernardes.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Processos baseados em irradiação UV. 2.
Fotólise. 3. Fotocatálise heterogênea. 4.
Fotoeletrooxidação. 5. Eritromicina. I. Moura
Bernardes, Andréa, orient. II. Título.

LAURA FRANZEN RAMOS

PROCESSOS BASEADOS EM IRRADIAÇÃO UV APLICADOS À
MINERALIZAÇÃO DE ERITROMICINA

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues
Universidade FEEVALE

Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes pela orientação e oportunidade.

Aos colegas, técnicos e professores do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) pela amizade e apoio durante o desenvolvimento da pesquisa, em especial aos colegas do grupo de processos oxidativos avançados.

À bolsista de iniciação científica Daniela Eduarda Schneider, pelo apoio e amizade.

À colega Rosângela Boeck, pelo auxílio e ensinamentos nas análises de toxicidade.

Aos meus pais, Elenara Franzen e Mauro Cunha Ramos, pelo contínuo apoio e paciência no desenvolvimento deste e de tantos outros trabalhos.

Ao Lucas Martinelli Tabajara pelo companheirismo e apoio, apesar da distância.

Às instituições CAPES, Cytel, CNPq, FAPERGS e FINEP pelo suporte financeiro.

RESUMO

Processos convencionais de tratamento de efluentes são insuficientes para a remoção de antibióticos, que podem contribuir para o desenvolvimento de resistência bacteriana. Dessa forma processos alternativos de tratamento vêm sendo estudados, como os baseados em irradiação UV. O presente trabalho avaliou a aplicação de fotólise (F), fotocátalise heterogênea (FH) e fotoeletrooxidação (FEO), para a mineralização de eritromicina (ERI), um antibiótico de importante risco ambiental. Foram utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W e 250 W e catalisadores de Ti/TiO₂ e Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂. Em solução de ERI em água deionizada (AD+ERI), analisaram-se o efeito do fluxo fotônico, do pH inicial (7, 4 ou 11) e da concentração inicial de ERI (10 ou 50 mg/L) sobre os processos. Depois, analisou-se a influência da matriz, utilizando-se um efluente doméstico real (EFD) adicionado de ERI (EFD+ERI). Observou-se que: (i) a FEO apresenta efeitos sinérgicos e supera as limitações de recombinação eletrônica da FH; (ii) um fluxo fotônico mais alto favoreceu as fototransformações, a formação de HO[•] e a mineralização; (iii) a mineralização foi maior em pH 7 para F e em pH 4 e 7 para FH e FEO, devido a efeitos de especiação da ERI, do catalisador e das espécies oxidantes; (iv) a menor concentração inicial de ERI apresentou maior mineralização para a FEO. A mineralização de AD+ERI seguiu cinéticas aparentes de primeira ordem, indicando a formação de produtos intermediários, que são posteriormente mineralizados. F e FEO apresentaram os melhores resultados de mineralização para AD+ERI, sendo os dois processos então aplicados ao EFD+ERI. A F não resultou em mineralização quando aplicada ao EFD+ERI, devido à absorção de fótons pela matriz. Por outro lado, devido à formação eletroquímica de espécies como o Cl₂ e o SO₄^{•-} a partir dos íons presentes no EFD, a FEO levou a uma mineralização de EFD+ERI semelhante à de AD+ERI. Assim, a FEO se apresenta como a melhor alternativa entre os processos estudados, sendo recomendado o uso de um pH inicial neutro e do maior fluxo de fótons. Ensaio de crescimento radicular em cebolas indicaram não haver toxicidade devido à exposição ao EFD+ERI tratado. No entanto, ainda se faz necessário analisar a formação de produtos de reação, bem como a genotoxicidade do efluente.

Palavras-chave: Processos baseados em irradiação UV. Fotólise. Fotocatálise heterogênea. Fotoeletrooxidação. Eritromicina.

ABSTRACT

Conventional wastewater treatment processes are insufficient for the removal of antibiotics, which contribute to the development of bacterial resistance, leading to increasingly difficult to treat infections. Therefore, alternative treatment processes are being studied, such as those based on UV irradiation. This study evaluated the application of photolysis (P), heterogeneous photocatalysis (HP) and photoelectro-oxidation (PEO) for the mineralization of erythromycin (ERY), an antibiotic of significant environmental risk. High-pressure mercury vapor lamps of 125 W and 250 W and Ti/TiO₂ and Ti/Ru_{0.3}TiO₂ catalysts were used. The effect of photon flux, of initial pH (7, 4 or 11) and of initial ERY concentration (10 or 50 mg/L) on the processes were analyzed in ERY solution in deionized water (DW+ERY). Then, the influence of the matrix was analyzed, using a real domestic wastewater (WW) spiked with ERY (WW+ERY). It was observed that: (i) PEO has synergistic effects and overcomes the limitations of electronic recombination of HP; (ii) a higher photon flux favored phototransformations, HO[•] formation and mineralization; (iii) mineralization was higher at pH 7 for P and at pH 4 and 7 for HP and PEO, due speciation effects of ERY, of the catalysts and of oxidant species; (iv) the lower initial ERY concentration showed higher mineralization for PEO. The mineralization of DW+ERY followed apparent first order kinetics, indicating the formation of intermediate products, which are later mineralized. Since P and PEO presented the highest mineralization for DW+ERY, the two processes were then applied to WW+ERY. Due to matrix absorption of photons, P did not result in mineralization of WW+ERY. On the other hand, due to the ions in DWW and the electrochemical formation of species such as Cl₂ and SO^{4•-}, PEO led to a similar mineralization as in DW+ERY. Thus, the PEO was considered the best alternative, among the studied processes, for the treatment of WW+ERY. An initial pH of 7 and the higher photon flux would be recommended. Root growth tests on onions indicated no toxicity due to exposure to the treated WW+ERY. However, it is still necessary to analyze the formation of reaction by-products, as well as genotoxicity of the wastewater.

Keywords: UV-irradiation based processes. Photolysis. Heterogeneous photocatalysis. Photoelectrooxidation. Erythromycin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Vias de introdução de produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal no ambiente. Adaptado de Barbosa et al. (2016) [6].	18
Figura 2 – Fórmula estrutural da ERI [48].	21
Figura 3 – Classificação de materiais segundo a organização de suas bandas de energia [79].	27
Figura 4 – Formação do par elétron/lacuna e reações que podem ocorrer na superfície do fotocatalisador. Adaptado de Serpone et al. (2017) [81].	29
Figura 5 – Mecanismo de formação do HO [•] na superfície do catalisador durante a FEO. Adaptado de Bertazzoli & Pelegrini (2002) [86].	30
Figura 6 – Fluxograma da caracterização dos sistemas baseados em irradiação UV, onde AD é água deionizada, AH é ácido húmico e EFD é efluente doméstico.	33
Figura 7 – Fluxograma da avaliação dos parâmetros operacionais dos sistemas baseados em irradiação UV visando a mineralização da ERI, onde AD é água deionizada, AH é ácido húmico, EFD é efluente doméstico, F é fotólise, FH é fotocátalise heterogênea, OE é oxidação eletroquímica, FEO é fotoeletrooxidação com eletrólito suporte e FEOX é fotoeletrooxidação sem eletrólito suporte.	34
Figura 8 – Diagrama simplificado da estação de tratamento onde foi coletado o EFD. A, B e D são operações de gradeamento, C é uma calha Parshall e E é um tanque de lodos ativados.	36
Figura 9 – ETE onde foi coletado o EFD, sendo A) e B) gradeamentos e C) tanque de lodos ativados. (Fotos: Fernando Hamerski).	36
Figura 10 – Sistema experimental utilizado nos experimentos de F (A), FH (B) e FEO (C), onde 1 é o reator de vidro boro silicato, 2 é o reservatório de solução, 3 é a bomba peristáltica e 4 é o banho termostático. Adaptado de da Silva et al. (2015) [76].	38
Figura 11 – A) Catalisador composto de Ti/TiO ₂ ; B) Catalisador composto de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ [89].	38
Figura 12 – Lâmpadas HPL-N de 125 W (à esquerda) e de 250 W (no centro) e tubo de quartzo (à direita) utilizados para os ensaios [89].	39
Figura 13 – Espectro de emissão das lâmpadas HPL-N utilizadas, segundo o fabricante [105].	39
Figura 14 – Crescimento das raízes de uma cebola do grupo controle.	45

Figura 15 – A) Espectro de absorção de soluções contendo 1 g/L e 50 mg/L de ERI em água deionizada e espectro de emissão das lâmpadas HPL-N de 125 W e 250 W [116]; B) Espectro de absorção das matrizes AD+ERI, AH, AH+ERI, EFD e EFD+ERI e espectro de emissão das lâmpadas. AD é água deionizada, AH é ácido húmico e EFD é efluente doméstico real. Ressalta-se que o espectro de absorção saturou (atingiu 9,999 unidades de absorção) em cerca de 220 nm para as matrizes com EFD e em cerca de 195 nm para as matrizes com AH.....	48
Figura 16 – Fluxo fotônico que chega aos catalisadores através das matrizes AD e AD+ERI (lâmpadas de 250 W e 125 W) [116] e através das matrizes AH, AH+ERI, EFD e EFD+ERI (lâmpada de 250 W). AD é água deionizada, AH é ácido húmico e EFD é efluente doméstico real.	49
Figura 17 – Mineralização da ERI com o tempo para os processos de OE e de F, FH e FEO com fluxo fotônico de $1,47 \times 10^{-4}$ mol/m ² s (250 W). Condições iniciais: AD + ERI 50 mg/L, pH $7 \pm 0,2$	50
Figura 18 – Mineralização com o tempo para os processos de F(A); FH (B); e FEO (C) utilizando distintos fluxos fotônicos: $0,63 \times 10^{-4}$ mol/m ² s (125 W) e $1,47 \times 10^{-4}$ mol/m ² s (250 W). Condições iniciais: AD + ERI 50 mg/L e pH $7 \pm 0,2$	53
Figura 19 – Mineralização com o tempo para os processos de F(A); FH (B); e FEO (C) em pH inicial 4, 7 e 11. Condições iniciais: AD + ERI 50 mg/L e fluxo fotônico de $1,47 \times 10^{-4}$ mol/m ² s (250 W).....	55
Figura 20 – Mineralização com o tempo para os processos de F (A); FH (B); e FEO (C) para as concentrações de 10 mg/L e 50 mg/L de ERI. Condições iniciais: pH 7 e fluxo fotônico de $1,47 \times 10^{-4}$ mol/m ² s (250 W).....	58
Figura 21 - Cinética de mineralização para os processos de OE, F, FH e FEO para as diferentes condições de ensaio. O ensaio de F com a lâmpada de menor fluxo fotônico (125 W) e o ensaio de FH com pH 11 não são apresentados pois não obtiveram mineralização. Note-se a escala menor no gráfico E (10 mg/L de ERI).	60
Figura 22 – Variação do pH durante a mineralização da ERI, utilizando distintos processos oxidativos, para diferentes fluxos de fótons ($0,63 \times 10^{-4}$ mol/m ² s (125 W) e $1,47 \times 10^{-4}$ mol/m ² s (250 W)) (A); condições de pH inicial (B); e concentração de ERI (C).	64
Figura 23 – Mineralização da matéria orgânica constituinte das matrizes AD+ERI, AH+ERI e EFD+ERI (50 mg ERI/L), com os processos de F (A) e FEO (B). FEO indica o processo com o eletrólito suporte e FEOX, o processo sem ele.	66

Figura 24 – Resultados das análises de pH para os ensaios de F (A) e FEO (B) para as matrizes AD+ERI, AH+ERI e EFD+ERI. FEO indica o processo com o eletrólito suporte e FEOX o processo sem ele.....	68
Figura 25 – Concentração dos íons A) cloreto e B) sulfato com o tempo de tratamento para os ensaios de F e FEO com a matriz EFD+ERI. FEO indica o processo com o eletrólito suporte e FEOX, o processo sem ele.	69
Figura 26 – Evolução dos íons nitrato, nitrito e amônio para os ensaios de F (A), FEO com eletrólito suporte (B) e FEOX, sem eletrólito suporte (C).....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matrizes líquidas para caracterização dos sistemas baseados em irradiação UV.....	40
Tabela 2 – Matrizes utilizadas para as medidas de intensidade de radiação que chega à superfície dos catalisadores para cada lâmpadas HPL-N.....	40
Tabela 3 – Condições para determinação de efeitos sinérgicos dos processos componentes da FEO.	41
Tabela 4 – Condições para determinação do efeito do fluxo de fótons nos processos baseados em irradiação UV.	42
Tabela 5 – Condições para determinação da influência do pH inicial da solução nos processos baseados em irradiação UV.....	42
Tabela 6 – Condições para determinação da influência da concentração inicial de ERI nos processos baseados em irradiação UV.	43
Tabela 7 – Condições para determinação do efeito da matriz nos processos F e FEO.	43
Tabela 8 – Influência dos processos oxidativos e das condições de processo na constante cinética e no consumo de energia elétrica. NC = não calculado.....	61
Tabela 9 - Caracterização do EFD.....	65
Tabela 10 – Resultados da análise estatística para a mineralização ao final dos ensaios com matriz AD+ERI e EFD+ERI com e sem o eletrólito suporte (FEO e FEOX, respectivamente). Valores de p segundo o método <i>Tukey's pairwise</i> , Copenhaver-Holland 1988, do <i>software Past</i> (versão 3.21).....	67
Tabela 11 – Crescimento radicular após exposição das cebolas ao grupo controle e às soluções iniciais e finais dos diferentes processos aplicados ao EFD+ERI.	73

LISTA DE SIGLAS

AD – água deionizada

AH – ácido húmico

BC – banda de condução

BV – banda de valência

CCL – lista de contaminantes candidatos

COT – carbono orgânico total

CPE – contaminante de preocupação emergente

e^-/h^+ – elétron/lacuna

E_{EO} – energia elétrica por ordem de magnitude

EFD – efluente doméstico

ERI – eritromicina

ERI-H₂O – anidro-eritromicina

ETE – estação de tratamento de efluente

F – fotólise

FEO – fotoeletrooxidação

FEOX – fotoeletrooxidação sem sulfato de sódio

FH – fotocatalise heterogênea

HO[•] – radical hidroxila

HPL-N – lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão

MIC_{SUSC} – concentração inibitória mínima de organismos sensíveis

MOD – matéria orgânica dissolvida

OE – oxidação eletroquímica

PPCP – produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal

USEPA – agência de proteção ambiental dos Estados Unidos

UV – ultravioleta

SUMÁRIO

1	Introdução	14
2	Objetivos	15
2.1	Objetivos gerais.....	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	Revisão bibliográfica	16
3.1	Contaminantes de preocupação emergente.....	16
3.2	Produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal	17
3.2.1	Antibióticos	19
3.2.2	Eritromicina	21
3.3	Processos convencionais de tratamento e processos com mudança de fase.....	22
3.4	Processos baseados em irradiação UV.....	25
3.4.1	Fotólise.....	25
3.4.2	Fotocatálise	27
3.4.3	Fotoeletrooxidação.....	29
3.4.4	Remoção de PPCP por processos baseados em irradiação UV ..	31
4	Materiais e Métodos.....	33
4.1	Soluções Sintéticas	34
4.2	Efluente Doméstico	35
4.3	Sistema experimental	37
4.3.1	Catalisadores	38
4.3.2	Fontes de radiação UV	39
4.4	Caracterização dos sistemas baseados em irradiação UV	40
4.5	Ensaio de mineralização de eri em água deionizada.....	41
4.5.1	Efeitos sinérgicos da FEO	41
4.5.2	Efeito do fluxo fotônico	41

4.5.3	Efeito do pH inicial.....	42
4.5.4	Efeito da concentração inicial de ERI.....	43
4.6	Ensaio de mineralização em matrizes complexas.....	43
4.7	Análises.....	44
4.7.1	Mineralização.....	44
4.7.2	pH.....	44
4.7.3	Análise de íons.....	44
4.7.4	Fitotoxicidade.....	45
4.8	Cálculo da cinética de mineralização.....	46
4.9	Cálculo do consumo energético.....	46
5	Resultados e Discussão.....	47
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS BASEADOS EM IRRADIAÇÃO UV.....	47
5.1.1	Espectro de emissão das lâmpadas e espectro de absorção das matrizes.....	47
5.1.2	Caracterização do fluxo fotônico.....	49
5.2	Ensaio de mineralização.....	50
5.2.1	Ensaio em água deionizada.....	50
5.2.2	Ensaio em matrizes complexas.....	64
5.3	Considerações finais.....	74
6	Conclusões.....	76
7	Trabalhos futuros.....	78
8	Referências bibliográficas.....	79

1 INTRODUÇÃO

Os mais diversos produtos químicos são utilizados nas atividades humanas e novos compostos são desenvolvidos ano a ano. Apesar de necessários, muitos desses produtos acabam chegando ao meio ambiente, onde podem ter consequências adversas para o ecossistema e a saúde humana. Produtos classificados como contaminantes de preocupação emergente (CPE) têm sido cada vez mais estudados e frequentemente identificados no ambiente, apesar de não serem ainda incluídos em legislações ou monitoramentos de rotina.

Entre os CPE pode-se destacar os produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP, do inglês), que, com o aumento da expectativa e qualidade de vida mundial, têm sido cada vez mais utilizados. Efluentes e resíduos urbanos e industriais podem levar à introdução desses compostos no ambiente, que se dá especialmente pela excreção após consumo pelo usuário. Os antibióticos são uma classe particularmente importante de PPCP, que, além de causar efeitos tóxicos a certos organismos, potencialmente contribuem para o desenvolvimento de resistência bacteriana. Bactérias patogênicas resistentes levam a infecções cada vez mais difíceis de tratar, aumentando custos de sistemas de saúde e a chance de óbito do paciente. A eritromicina (ERI) é um antibiótico do grupo dos macrolídeos aplicada para o tratamento de diversas infecções. Como contaminante, a ERI faz parte de diferentes listas prioritárias devido aos riscos ambientais que pode causar e, para diminuir esses riscos, são necessários métodos que possam removê-la no tratamento de efluentes.

Os processos convencionais utilizados em estações de tratamento de efluentes (ETE) são muitas vezes insuficientes para a remoção de antibióticos e podem, em alguns casos, formar compostos mais tóxicos que o original. Processos de polimento como a adsorção ou a filtração por membranas podem obter boas remoções, mas geram uma fase concentrada que ainda deve ser tratada. Por isso, outros processos vêm sendo estudados para o tratamento de efluentes. O presente trabalho estuda a aplicação da fotólise (F), da fotocatalise heterogênea (FH) e da fotoeletrooxidação (FEO), processos baseados em irradiação ultravioleta (UV), para a mineralização do antibiótico ERI.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Esta dissertação de mestrado teve por objetivo avaliar a aplicação dos processos baseados em irradiação UV: F, FH e FEO, para a mineralização do antibiótico ERI.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar possíveis efeitos sinérgicos dos processos que compõem a FEO.
- Avaliar a influência dos parâmetros operacionais na mineralização da ERI em água deionizada:
 - fluxo fotônico;
 - pH inicial da solução;
 - concentração inicial de ERI.
- Estudar o consumo energético e a cinética de mineralização da ERI.
- Avaliar o impacto de diferentes matrizes (sintéticas e real):
 - no fluxo fotônico que chega ao catalisador;
 - na mineralização obtida pelos processos de F e FEO.
- Avaliar a influência da presença de íons na matriz real.
- Avaliar a toxicidade do efluente real antes e depois do tratamento por F e FEO.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

De acordo com a “Rede de laboratórios de referência, centros de pesquisa e organizações relacionadas para o monitoramento de substâncias ambientais emergentes”, uma substância emergente é aquela que foi detectada no ambiente, mas que atualmente não é incluída em programas de monitoramento de rotina, e cujos destino, comportamento e efeitos ecotoxicológicos não são bem compreendidos [1]. Assim, um contaminante emergente pode ser candidato a legislações futuras [1,2]. Como o termo “emergente” pode se referir a novos produtos, usos ou rotas de exposição ou à identificação recente no ambiente, muitos autores têm preferido o termo “contaminantes de preocupação emergente” (CPE), atualmente utilizado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), para incluir contaminantes que podem ser encontrados há algum tempo, mas cuja preocupação foi recentemente levantada [2–4].

Essa preocupação advém do uso generalizado de muitos CPE, da sua identificação em diferentes nichos do ambiente, de sua persistência ou toxicidade e da possibilidade de alterarem o metabolismo de seres vivos [2,4]. Muitos CPE podem ser perturbadores endócrinos, que afetam os níveis e o funcionamento de hormônios e podem prejudicar a reprodução de seres vivos, mesmo em baixos níveis de exposição [5]. Estudos indicam que determinados CPE podem causar efeitos toxicológicos diretos a certos organismos aquáticos, ainda que seja difícil prevê-los devido às baixas concentrações em que os contaminantes são encontrados [6]. Apesar de alguns contaminantes sofrerem degradação biológica ou físico-química, sua contínua liberação resulta em uma exposição contínua e multigeracional [3], que pode levar a sérios efeitos crônicos e modificações irreversíveis na biota [6]. Ainda, os contaminantes podem ocorrer como misturas complexas no ambiente e os organismos podem estar expostos também a outros estressores (ex. agentes biológicos patogênicos), o que poderia levar a efeitos sinérgicos ou cumulativos [3,6].

Assim, uma grande quantidade de pesquisas sobre a ocorrência de CPE no ambiente tem surgido, com milhares de publicações nas últimas décadas [6]. A maioria desses contaminantes ainda não tem limites legais de emissão, mas diferentes agências vêm desenvolvendo listas de substâncias prioritárias [4,6,7]. Na

União Europeia, as diretivas 2000/60/EC, 2008/105/EC e 2013/39/EU tratam sobre a definição de substâncias de risco, substâncias prioritárias e seus parâmetros de qualidade ambiental, e o desenvolvimento de tecnologias para seu tratamento [6,7]. A diretiva 2008/105/EC propôs ainda 3 compostos para uma lista de 10 substâncias ou grupos de substâncias a serem monitoradas na União Europeia, que foi posteriormente definida e complementada pela Decisão 2015/495/EU para incluir: 17-alfa-etinilestradiol, 17-beta-estradiol e estrona, diclofenaco, 2,6-ditert-butil-4-metilfenol, 4-metoxicinamato de 2-etil-hexilo, antibióticos da família dos macrolídeos (eritromicina, claritromicina e azitromicina), metiocarbe, neonicotinóides (imidaclopride, tiaclopride, tiametoxame, clotianidina e acetamipride), oxadiazona e trialato [8].

Nos Estados Unidos, a USEPA também desenvolveu documentos com recomendações para a determinação de critérios de qualidade da água envolvendo CPE [2]. Além disso, a agência deve publicar a cada 5 anos a lista de contaminantes candidatos (CCL, do inglês), que inclui contaminantes que podem ocorrer nos sistemas de água potável, para avaliação quanto à necessidade de padrões de potabilidade. A última lista, CCL 4, foi publicada em 2016 [9].

Dessa forma, observa-se a relevância ambiental e normativa dos CPE, que incluem substâncias como pesticidas, plastificantes, hormônios, retardantes de chama e produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP) [2,4].

3.2 PRODUTOS FARMACÊUTICOS E DE CUIDADO PESSOAL

PPCP abrangem um grande número de compostos químicos, como medicamentos, agentes de diagnóstico, fragrâncias e agentes bloqueadores solares [10]. Estima-se que cerca de 3000 substâncias diferentes sejam utilizadas como ingredientes farmacêuticos [11]. Ainda que apenas uma pequena parcela desses contaminantes tenha sido estudada, eles vêm sendo encontrados em efluentes de ETE e águas superficiais e subterrâneas em diversos países, geralmente na faixa de ng-µg/L [3,4,10,12]. Apesar de serem consumidos há bastante tempo, esses compostos foram identificados somente nas últimas décadas como CPE [4].

Com o aumento da expectativa e qualidade de vida mundial, o consumo de PPCP deve aumentar no futuro [13]. Estes compostos, que são continuamente liberados e podem ser persistentes, são desenvolvidos para ter um modo específico

de ação, mas podem causar efeitos não intencionais em espécies não-alvo (ex. devido a receptores diferentes), incluindo efeitos ecotoxicológicos [10,14]. Além de efeitos agudos, efeitos sutis não identificáveis podem se acumular a longo prazo e causar profundas e irreversíveis modificações, afetando os organismos terrestres e, principalmente, os aquáticos, que estão continuamente expostos [10,15,16].

Os PPCP podem ser introduzidos no ambiente por diversas vias como a disposição de medicamentos não utilizados ou vencidos, a liberação de lixiviados de aterros e a aplicação de compostos na aquicultura [17–19]. Os efluentes e resíduos da indústria farmacêutica também devem ser considerados, tendo em vista que podem apresentar altas concentrações [18]. No entanto, uma das principais vias é através da excreção do composto via urina e fezes, de forma inalterada ou metabolizada, após o consumo pelo usuário. Assim, tanto o fármaco original quanto seus metabólitos chegam às ETE (ou a sistemas de tanques sépticos), onde podem sofrer transformação ou eliminação. No entanto, metabólitos e produtos de degradação podem continuar apresentando atividade biológica e ser, inclusive, mais tóxicos do que o composto original. Além disso, muitos compostos não são totalmente removidos durante o tratamento e podem ser emitidos no efluente; a aplicação direta de dejetos animais e humanos ou de biossólidos de ETE no solo pode também levar à contaminação, afetando águas superficiais e subterrâneas por meio de escoamento superficial, percolação e recarga. Compostos farmacêuticos podem chegar inclusive à água potável, se as fontes de água estiverem contaminadas [3,10,12,14,17,19,20]. A Figura 1 apresenta possíveis vias de introdução de PPCP no ambiente.

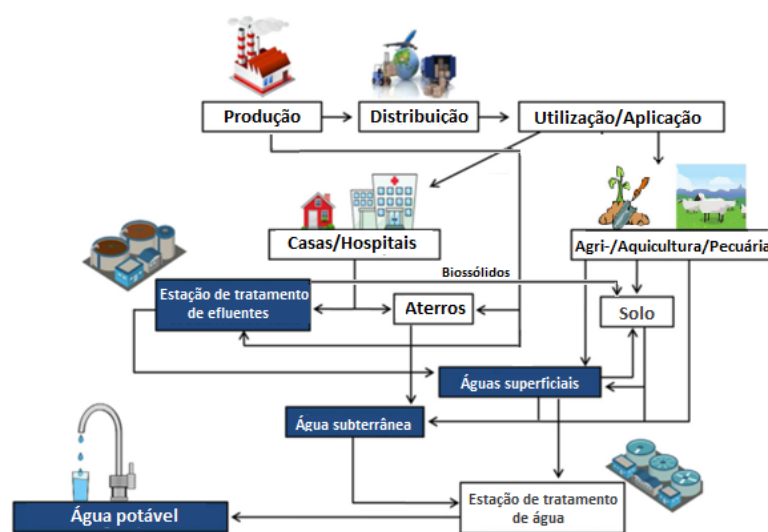


Figura 1 – Vias de introdução de produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal no ambiente. Adaptado de Barbosa et al. (2016) [6].

As próximas sessões descrevem em mais detalhe uma classe específica de PPCP, os antibióticos, e um antibiótico específico, a ERI.

3.2.1 Antibióticos

Os antibióticos são utilizados para o tratamento e prevenção de infecções em animais e humanos, sendo aplicados também na aquicultura, na fruticultura, na apicultura e na pecuária, como promotores de crescimento [17,20–22]. Assim como outros PPCP, antibióticos são parcialmente metabolizados, sendo que a taxa de metabolização depende de cada composto. Estudos sugerem que cerca de 75-90% dos antibióticos testados seja excretado de forma não metabolizada em animais [23], enquanto cerca de 70% do volume total consumido por humanos é excretado inalterado, segundo estudo na Alemanha [24].

Estes medicamentos estão entre os mais prescritos na medicina moderna [16] e, devido ao seu uso disseminado, estão entre as classes farmacêuticas mais frequentemente observadas em águas residuais [25]. Os antibióticos têm sido encontrados em águas residuais, superficiais, subterrâneas e/ou potáveis, em países como Brasil [26,27], Alemanha [20], Suíça [28], Portugal [29], Estados Unidos [25,30], Canadá [31], Austrália [32], China [33–35] e Índia [36]. As concentrações estão geralmente na faixa de ng/L a µg/L, mas concentrações de algumas dezenas de mg/L foram relatadas em efluentes de ETE da indústria farmacêutica [35,36].

A preocupação com antibióticos é justificada pelos seus impactos sobre a comunidade de algas (base da cadeia trófica em ambientes aquáticos) e sobre a comunidade microbiana, levando a modificações na sua estrutura e afetando a degradação de matéria orgânica e a nitrificação [3,10,24,37]. Além disso, os antibióticos também podem ter efeitos tóxicos ou efeitos adversos para a reprodução de organismos como os microcrustáceos [24]. No entanto, a maior relevância desses compostos é, possivelmente, seu potencial de selecionar e favorecer o desenvolvimento e a disseminação de genes de resistência, inclusive em bactérias patogênicas [37,38].

A resistência bacteriana leva a um maior risco de disseminação de doenças, a permanências mais longas em hospitais, aumentando custos, e a infecções mais difíceis ou impossíveis de tratar, com maior chance de morte [39]. Estima-se que a resistência bacteriana seja responsável por 25.000 mortes por ano na Europa e

23.000 nos Estados Unidos [40], e, se não forem tomadas ações para contê-la, a taxa anual global de mortalidade poderia chegar a 10 milhões em 2050 [23].

Sabe-se, da experiência médica, que o desenvolvimento e transferência de resistência são favorecidos quando se aplicam a longo prazo concentrações sub-terapêuticas de antibióticos, e que o uso de um dado antibiótico pode levar ao desenvolvimento de resistência a várias outras drogas (resistência cruzada) [41]. A teoria tradicional prevê que bactérias resistentes sejam selecionadas em concentrações de antibióticos entre a concentração inibitória mínima de organismos sensíveis (MIC_{susc}) e a de organismos resistentes, geralmente mais altas que as concentrações ambientais [42,43].

No entanto, um estudo *in vitro* encontrou concentrações seletivas mínimas de até $1/230$ da MIC_{susc} , demonstrando que concentrações ambientalmente relevantes de certos antibióticos são capazes de selecionar bactérias resistentes [43]. Segundo os autores, concentrações abaixo da MIC_{susc} podem levar à diminuição do crescimento de bactérias sensíveis, sem afetar bactérias resistentes com mutações de baixo custo adaptativo [43], particularmente problemáticas, pois poderiam se manter por mais tempo na população bacteriana, mesmo depois da redução da concentração ambiental de antibióticos [44].

Concentrações sub-inibitórias de antibióticos podem ainda induzir taxas mais altas de mutação, recombinação e transferência horizontal de genes, processos que podem contribuir com a resistência bacteriana [42,44,45]. Apesar de não indicar obrigatoriamente uma relação de causa-efeito, diversos estudos relatam correlação entre antibióticos no meio ambiente, genes de resistência e/ou rearranjos na comunidade microbiana [34,38,42,46,47].

Genes de resistência em si têm sido considerados como contaminantes [37], e alguns autores acreditam que a liberação de bactérias resistentes poderia ser mais relevante do que a de antibióticos [41], e a desinfecção, mais importante do que a remoção dos agentes de seleção [45]. No entanto, a emissão não regulamentada de antibióticos pode contribuir para o agravamento de um problema que já atingiu sérias proporções [45]. As estratégias de gestão devem englobar diversas ações, inclusive a diminuição do uso indiscriminado de antibióticos [23]. Todavia, considerando que o consumo e a emissão de antibióticos provavelmente se manterão altos no futuro [37], e com base no princípio de precaução, é imperativo que se desenvolvam métodos

para melhorar a degradação e remoção desses compostos durante o tratamento de efluentes.

3.2.2 Eritromicina

A ERI é um antibiótico do grupo dos macrolídeos que contém um anel central de lactona com 14 carbonos, ligado a cetonas e amino-açúcares (Figura 2) [48]. É uma base orgânica fraca [49], com pK_a de 8,8, fórmula molecular $C_{37}H_{67}NO_{13}$ e peso molecular de 733,9 [50]. É solúvel em etanol (50 g/L) e em água (2 g/L) e livremente solúvel em acetona, clorofórmio, acetonitrila e etil-acetato.

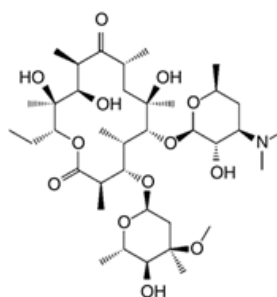


Figura 2 – Fórmula estrutural da ERI [48].

O mecanismo de ação dos macrolídeos consiste em ligar-se com a subunidade 50S do ribossomo, inibindo assim a síntese de proteínas. Além de suas propriedades antibióticas, apresentam também ação anti-inflamatória, benéfica no tratamento de doenças pulmonares inflamatórias [48]. A ERI é aplicada no tratamento e prevenção de doenças em humanos e animais, incluindo no tratamento de infecções respiratórias, intestinais, ginecológicas, urinárias, de pele e do ouvido, bem como de doenças sexualmente transmissíveis, como a sífilis [51], sendo aplicada também como uma alternativa à penicilina em indivíduos alérgicos a esse composto [48].

Os macrolídeos são excretados principalmente pela bile e fezes [48,52], sendo que mais de 60% da ERI administrada é excretada de forma inalterada [20]. Seu principal metabólito é um produto com uma aparente perda de água, a anidro-eritromicina ou eritromicina desidratada (ERI-H₂O) [28]. Essa perda, que se dá em pH ácido, provavelmente ocorre também no ambiente aquático [20], sendo a ERI-H₂O uma das formas mais frequentemente analisadas [53]. Apesar de não apresentarem propriedades antibióticas [28,54], estudos indicam que os metabólitos humanos ERI-H₂O [53] e 8,9-anidroeritromicina A 6,9-hemiacetal [54] podem induzir resistência

microbiana à ERI e a outros antibióticos, demonstrando os impactos que podem ser causados não só pela ERI, mas também por seus metabólitos.

Macrolídeos são o segundo grupo de antibióticos mais prescrito nos Estados Unidos [55], no Reino Unido, na Espanha [56] e no Canadá, onde a ERI foi a terceira droga mais prescrita do grupo [31]. Juntamente com sulfonamidas e fluoroquinolonas, o grupo constitui os antibióticos mais persistentes, sendo frequentemente detectados em efluentes e águas superficiais [16]. A ERI e/ou a ERI-H₂O têm sido encontrada em países como Brasil [26], Estados Unidos [30], Canadá [31], Austrália [32], China [33], Alemanha [20], Suíça [28] e Espanha, onde a ERI foi a droga mais representativa dos macrolídeos em um estudo sobre reservatórios de abastecimento de água [38].

Em um estudo que calculou quocientes de risco a partir da média de concentrações na literatura para compostos farmacêuticos em efluentes secundários, a ERI foi identificada como um composto de alto risco ambiental [13]. Sua relevância é demonstrada na inclusão na lista de substâncias a serem monitoradas na União Europeia [8] e na CCL 4 dos Estados Unidos [9], além de ser uma substância de alta prioridade na lista de produtos farmacêuticos para avaliação de riscos no ciclo da água, desenvolvida pela Coalizão Global de Pesquisa em Água [57]. Assim, é de grande importância que se desenvolvam métodos para a remoção deste composto durante o tratamento de efluentes industriais e domésticos.

3.3 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO E PROCESSOS COM MUDANÇA DE FASE

O tratamento convencional de efluentes domésticos geralmente inclui tratamento preliminar (gradeamento, desarenação e remoção de óleos e gorduras), tratamento primário (remoção de sólidos suspensos) e tratamento secundário (biológico) [16,58,59]. A remoção de CPE nessas etapas dependerá das tecnologias e condições operacionais utilizadas, bem como das características do efluente e das características químicas e biológicas do composto (solubilidade, volatilidade, biodegradabilidade, hidrofobicidade) [13,16,59]. Enquanto compostos como a cafeína e o ibuprofeno podem ser largamente removidos (>90%), outros, como a carbamazepina, o acesulfame e a sucralose, são muito pouco removidos (<25%) [60]. A análise de efluentes indica que, no geral, os processos convencionais são insuficientes na remoção de CPE [60], tendo sido relatadas inclusive remoções

negativas, que poderiam ser explicadas por conversão de metabólitos de volta ao composto original ou liberação gradual do composto de partículas fecais [13,16,52].

A remoção no tratamento preliminar e primário é, em geral, bastante baixa, e processos como coagulação, floculação e sedimentação geralmente não obtém remoções significativas [13,58,59,61]. A remoção se dá principalmente por sorção ao lodo primário [58], e a maioria dos PPCP é de natureza hidrofílica [59]. Para a ERI-H₂O, um estudo em ETE municipais observou remoções de -8 a 4% durante o tratamento primário [52].

No tratamento secundário, empregam-se processos biológicos, muito utilizados devido ao seu baixo custo e à sua capacidade de tratar grandes volumes [62]. Nessa etapa, a remoção de PPCP pode ocorrer por volatilização, geralmente negligenciável, por adsorção aos flocos do lodo, que torna o lodo uma fonte de recontaminação para o ambiente, ou por biodegradação [11,61]. A biodegradação é o processo de oxidação de compostos orgânicos por microrganismos, podendo ser dividida em aeróbia, que leva à formação de CO₂ e H₂O e utiliza o O₂ como aceptor de elétrons, e anaeróbia, que forma CO₂ e CH₄ e utiliza outros aceptores de elétrons (CO₂, SO₄²⁻, NO₃⁻) [62].

Entre os processos aeróbios, pode-se citar o de lodos ativados, muito utilizado por permitir atingir padrões de emissão de efluentes como a demanda bioquímica de oxigênio a custos de operação e manutenção razoáveis [16], mas que pode ser ineficaz para a remoção de muitos PPCP. Por exemplo, um estudo utilizando lodo biológico em ensaios em batelada previu menos de 50% de remoção para 17 dos 35 PPCP estudados, entre os quais a maioria dos macrolídeos [63]. Para ERI-H₂O, Karthikeyan et al. (2006) encontraram remoções entre 44% e 79% [64], enquanto Göbel et al. (2007) encontraram remoções médias entre -22% e 6% [52]. Outros estudos relataram a falha do processo na remoção de ERI, com média de 4% [33]. Além disso, a remoção do composto original não significa sua mineralização, e os produtos de degradação podem inclusive apresentar maior polaridade e estabilidade que o composto original [60].

As lagoas de estabilização são também um tipo de tratamento biológico e podem apresentar remoções maiores de CPE, mas têm limitações devido ao grande tempo de retenção hidráulica e área superficial requeridos [65]. Outra limitação dos processos biológicos é a sensibilidade dos microrganismos a compostos tóxicos, podendo haver significativa toxicidade quando os compostos têm características antibióticas [11]. A aclimatação da biomassa ao efluente pode ser benéfica para a

degradação [61], mas poderia contribuir para o desenvolvimento e disseminação de resistência bacteriana [66].

Outro processo utilizado para a oxidação de contaminantes é a oxidação química. Um dos agentes oxidantes mais conhecidos é o cloro, comumente utilizado para desinfecção [60]. Apesar de não ser projetada para remover os CPE [60], a cloração pode contribuir para a degradação de alguns compostos, incluindo antibióticos [37,67–69]. No entanto, a reação do cloro com a matéria orgânica natural e com os próprios contaminantes pode causar a formação de subprodutos de desinfecção e produtos de transformação halogenados, os quais podem ser carcinogênicos, citotóxicos e genotóxicos. Além disso, a atividade antibiótica dos produtos de degradação pode, em alguns casos, ser mantida [60]. Outros produtos empregados para oxidação e desinfecção são o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3). O O_3 pode ser eficiente na remoção de alguns CPE, mas também pode levar à formação de produtos tóxicos, incluindo o bromato, se o efluente contém brometos [60]. Além disso, certos compostos têm alta estabilidade química e dificilmente sofrem mineralização total [70].

A adsorção é outro processo utilizado no tratamento de efluentes, em especial no polimento de efluentes secundários, sendo também utilizada no tratamento de água para controle de gosto e odor [58]. O processo consiste em concentrar os contaminantes na superfície de um material adsorvente, sendo o carvão ativado um dos mais utilizados devido à sua alta porosidade e à sua área superficial específica [11]. Apesar de atingir boas remoções para alguns compostos, incluindo antibióticos [11,60,61], o processo apresenta limitações devido à competição da matéria orgânica do efluente, que pode adsorver preferencialmente ou bloquear os poros, diminuindo a capacidade de adsorção dos contaminantes [58,71], e ao envelhecimento do leito, que gera custos relacionados à regeneração ou substituição do adsorvente [61,71]. Além disso, tendo em vista a natureza reversível do processo de sorção, uma diminuição da concentração dos compostos no efluente pode levar à dessorção [60,61]. Finalmente, esse processo apenas transfere os contaminantes para outra fase, gerando um resíduo altamente contaminado que deve ser disposto, incinerado, ou recuperado [60].

Processos de filtração por membrana são outro tipo de tratamento que pode ser usado como polimento. Os processos de microfiltração e ultrafiltração, apesar de eficientes na diminuição de turbidez, são, em geral, ineficientes na remoção de CPE,

que tem moléculas menores do que o tamanho de poro das membranas [58]. A nanofiltração e osmose reversa são processos mais eficientes para a remoção desses contaminantes [59,60] e podem obter boas remoções para diversos compostos, incluindo antibióticos [60]. Uma das maiores limitações desses processos, no entanto, é a formação de uma fase concentrada em CPE, sais e matéria orgânica, que deve ser adequadamente tratada para disposição [11,59,60].

Em resumo, observa-se que os processos convencionais de tratamento de efluente são projetados para a remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica e, em alguns casos, nutrientes e microrganismos, e geralmente têm baixa eficiência de remoção ou não removem totalmente PPCP e outros CPE [13,59,61,71]. Tratamentos de polimento como a filtração por membranas e a adsorção em carvão ativado podem ser eficientes na remoção desses compostos, mas geram uma fase líquida ou sólida concentrada que continua como um problema ambiental [11]. Assim, os processos baseados em irradiação UV vêm sendo considerados como uma alternativa ou complementação no tratamento de efluente e água, e serão discutidos na próxima sessão.

3.4 PROCESSOS BASEADOS EM IRRADIAÇÃO UV

Processos que utilizam a radiação UV para o tratamento de efluentes incluem, entre outros, a fotólise, a fotocatalise e a fotoeletrooxidação. Em alguns casos, esses processos podem também utilizar radiação visível, mas o presente trabalho concentra-se na utilização de radiação UV.

3.4.1 Fotólise

A F consiste na utilização de radiação UV para levar à oxidação de compostos orgânicos. Esse processo é utilizado para desinfecção de água potável e pode também ser empregado para a degradação de compostos no tratamento de efluentes [72]. A F pode atuar por diferentes vias, como descrito a seguir.

A F direta ocorre pela excitação eletrônica do contaminante (C) por meio de irradiação (Equação (1)), com posterior transferência de elétron para o O₂ (Equação (2)), seguida de recombinação dos íons radicais ou hidrólise do cátion radical. O

contaminante também pode sofrer homólise (Equação (3)), formando radicais orgânicos (R^\bullet) que podem reagir com O_2 .



As taxas de reação dependerão de parâmetros como o fluxo fotônico no comprimento de onda capaz de excitar o composto e a concentração de oxigênio dissolvido [73]. Além disso, íons inorgânicos e a matéria orgânica dissolvida (MOD) natural do efluente podem competir pela absorção de fótons [74], diminuindo a F direta. Por outro lado, pode ocorrer o processo de F indireta, pois a irradiação da MOD ou de íons presentes no efluente pode levar à geração de intermediários reativos como o radical hidroxila (HO^\bullet), o radical peroxila (ROO^\bullet) e o oxigênio singlete (1O_2), que interagem com os contaminantes, levando à sua foto-degradação [74,75].

Com o objetivo de melhorar a degradação dos contaminantes, pode-se adicionar ao processo catalisadores ou reagentes como O_3 e/ou H_2O_2 , visando especificamente a geração do HO^\bullet . O HO^\bullet tem um alto poder para a oxidação ($E^\circ = 2,8$ V) [76], atacando a maioria dos compostos orgânicos de forma não seletiva [77], e podendo levar à mineralização total dos contaminantes a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos.

A degradação por HO^\bullet ocorre principalmente por abstração de hidrogênio (Equação (4)), com posterior reação dos radicais orgânicos gerados (R^\bullet) com O_2 (Equação (5)), iniciado uma cadeia de reações, que leva eventualmente à mineralização dos contaminantes. Os contaminantes também podem ser oxidados por adição eletrofílica (Equação (6)), ou transferir elétrons diretamente ao radical HO^\bullet (Equação (7)), que, seguida da transferência de um próton, fica semelhante à Equação (4) [73].



Processos projetados especificamente para a produção de HO[•] constituem-se em processos oxidativos avançados, como é o caso da fotocatalise.

3.4.2 Fotocatálise

A fotocatalise baseia-se na irradiação de fotocatalisadores para a produção do radical HO[•] através da hidrólise da água e, quando são utilizados catalisadores suportados, é também chamada de fotocatalise heterogênea (FH). Entre os fotocatalisadores mais empregados estão semicondutores como ZnO, ZnS, CdS, WO₃, Fe₂O₃ e TiO₂ [62,78]. O TiO₂ é um dos mais utilizados devido às suas propriedades como baixo custo, alta estabilidade fotoquímica, insolubilidade em água e não toxicidade [62,72].

Os semicondutores são uma classe de materiais que apresentam uma descontinuidade (*band-gap*) entre a banda de valência (BV), que possui menor energia e não aceita o movimento dos elétrons, e a banda de condução (BC), que possui maior energia e permite esse movimento. A Figura 3 mostra a classificação dos materiais conforme a ocorrência de *band-gap* [79].

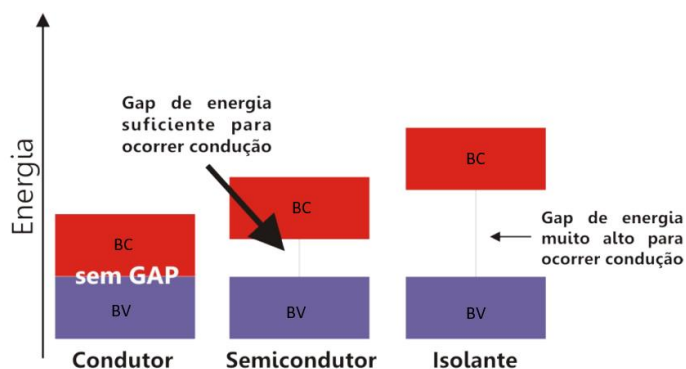
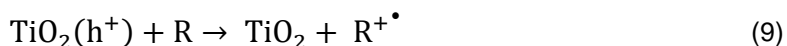


Figura 3 – Classificação de materiais segundo a organização de suas bandas de energia [79].

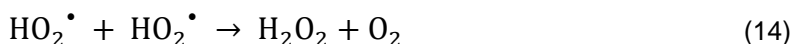
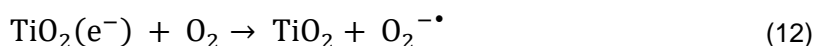
Na fotocatalise, os semicondutores são excitados com radiação de energia maior do que seu *band-gap* (que pode ser no espectro UV ou visível), promovendo um elétron da BV para a BC. Forma-se assim um par elétron/lacuna (e⁻/h⁺), como exemplificado para o dióxido de titânio (TiO₂) na Equação (8) [72,73,80,81]. Devido ao seu grande *band-gap* (3,2 eV), o TiO₂ é ativado por radiação com comprimento de onda inferior a 390 nm [82].



Após a formação do par, o elétron e a lacuna induzem reações de redução e oxidação de espécies adsorvidas ao catalisador [81]. As reações de oxidação na BV ocorrem com transferência de elétron para a lacuna ($\text{TiO}_2(\text{h}^+)$) e podem envolver o substrato orgânico (R) (Equação (9)) ou o solvente (H_2O e OH^-) (Equações (10) e (11)). Geralmente, a reação com o solvente é mais importante, tendo em vista a maior concentração de suas moléculas adsorvidas ao catalisador [73].



Já na BC, pode ocorrer a redução do substrato orgânico ou de oxigênio, que forma o ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Equação (12)), a partir do qual pode ser formado H_2O_2 (Equações (13) e (14)). O H_2O_2 pode então interagir com a lacuna (Equação (15)) ou sofrer fotólise (Equação (16)), formando o HO^{\bullet} [73,78].



A Figura 4 resume algumas das reações que ocorrem no processo de fotocatalise.

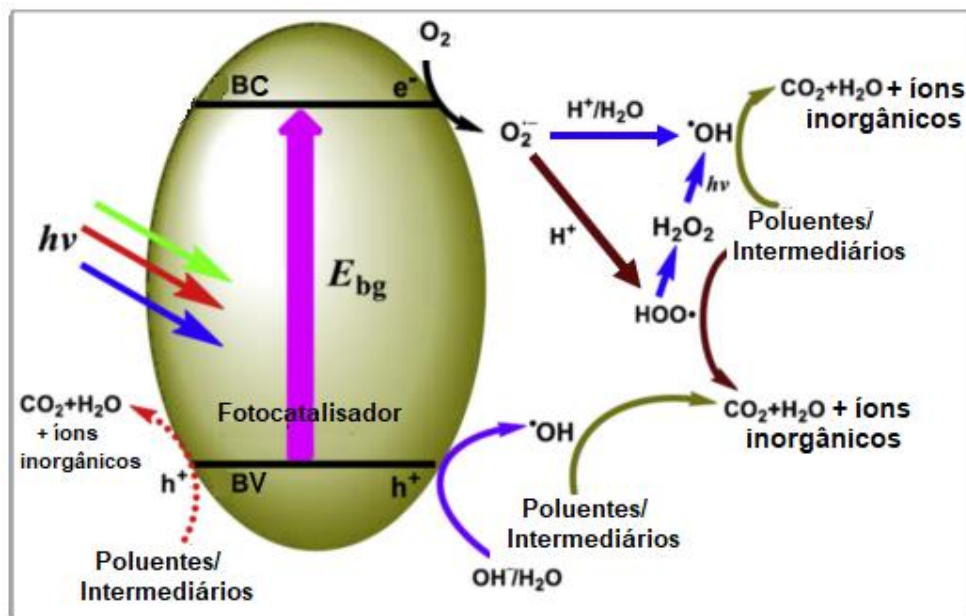


Figura 4 – Formação do par elétron/lacuna e reações que podem ocorrer na superfície do fotocatalisador. Adaptado de Serpone et al. (2017) [81].

Um fator limitante no processo de fotocatalise é a recombinação do par e^-/h^+ , que reduz a geração de HO^\bullet . A modificação superficial do fotocatalisador com outros elementos químicos pode ser utilizada para aumentar a separação de cargas e inibir essa recombinação. Um exemplo é a utilização de dois catalisadores diferentes, como o TiO_2 e o RuO_2 , levando à injeção de elétrons de um semicondutor para o outro e à transferência de lacunas no sentido contrário [83,84]. Essa modificação pode também estender a faixa de comprimentos de onda capazes de excitar o catalisador [83,84].

Outra forma de contrabalancear a recombinação do par e^-/h^+ [84] é utilizar uma fonte externa de corrente elétrica ou potencial e um contra-eletrodo, originando o processo de FEO como descrito a seguir.

3.4.3 Fotoeletrooxidação

O processo de FEO consiste na combinação dos processos de FH e de oxidação eletroquímica (OE). Na OE, um ou mais pares de eletrodos são submetidos a uma diferença de potencial ou corrente elétrica, conduzindo externamente os elétrons do ânodo ao cátodo. Assim, ocorrem reações de redução no cátodo e de oxidação no ânodo [85]. A oxidação dos contaminantes orgânicos pode se dar diretamente pela transferência de elétrons para o ânodo ou pela reação mediada por

HO[•] [86], gerado pela descarga anódica da água, dependendo dos eletrodos e do potencial aplicados.

Na FEO, utilizam-se como eletrodos um fotocatalisador imobilizado em um suporte condutor e um outro material condutor (contra-eletrodo). Como na OE, o par é submetido a uma diferença de potencial ou corrente elétrica, fornecida por uma fonte externa de corrente contínua. Como na FH, o fotocatalisador é exposto à radiação, originando o par e⁻/h⁺. Devido à aplicação da diferença de potencial ou corrente elétrica, os elétrons fotogerados são conduzidos externamente do eletrodo fotocatalisador para o contra-eletrodo, evitando assim a recombinação interna com a lacuna [82,84,87].

A diminuição da recombinação, bem como a ocorrência de dois processos paralelos, permite a geração de maiores quantidades de HO[•]. A Figura 5 resume os mecanismos de formação do HO[•] na FEO, sendo “a” a formação do par e⁻/h⁺ e “b” a interação da água com a lacuna (processo fotocatalítico); e “c” a descarga anódica da água (processo eletroquímico).

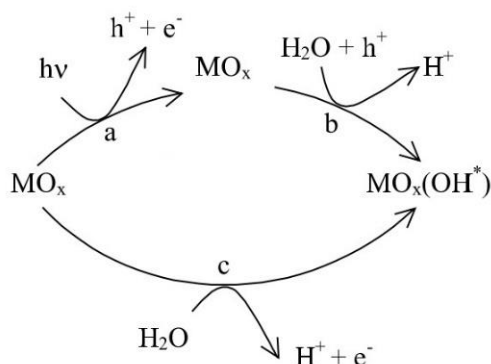
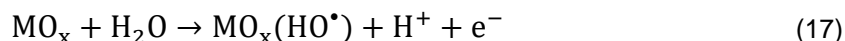
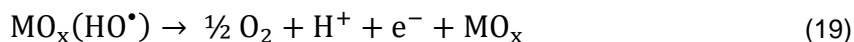
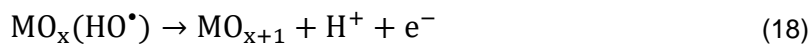


Figura 5 – Mecanismo de formação do HO[•] na superfície do catalisador durante a FEO. Adaptado de Bertazzoli & Pelegrini (2002) [86].

A geração de HO[•] pela descarga anódica da água é descrita na Equação (17).



Em casos em que é utilizado um eletrodo fotocatalisador contendo um óxido como o RuO₂, o HO[•] na Equação (17) (considerado oxigênio ativo fisicamente adsorvido) interage fortemente com o RuO₂, gerando óxidos superiores (MO_{x+1}, considerado oxigênio ativo quimicamente adsorvido), conforme a Equação (18) [86,88]. Os compostos orgânicos podem ser oxidados por ambas as formas de oxigênio ativo. No entanto, a evolução de oxigênio (Equações (19) e (20)) pode competir com a oxidação da matéria orgânica [88].



Entre os eletrodos fotocatalisadores utilizados na FEO, pode-se citar os compostos por óxidos mistos de titânio e rutênio ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$) que combinam as propriedades eletrocatalíticas do RuO_2 com as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 , além de proporcionar aumento da atividade fotocatalítica devido à diminuição da recombinação. O RuO_2 apresenta alta atividade, é eletricamente inerte e tem propriedades eletrocatalíticas seletivas. Em proporções de até 70% de Ti, a resistividade do óxido misto é inalterada, e o material oferece alta resistência mecânica, longa vida útil, morfologia homogênea e elevada área superficial ativa [89]. Assim, o $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ foi utilizado neste trabalho para diferentes ensaios de mineralização da ERI.

3.4.4 Remoção de PPCP por processos baseados em irradiação UV

Processos baseados em irradiação UV e/ou oxidação avançada têm sido estudados para a remoção de diversos CPE. Em especial, processos oxidativos avançados apresentam altas taxas de degradação e não-seletividade, revelando-se como uma potencial alternativa para a remoção de contaminantes refratários [58]. Estudos sobre PPCP, hormônios e outros contaminantes indicam que a irradiação UV pode obter remoções significativas (90-100%) de alguns contaminantes, ainda que possa resultar em remoções baixas do total de contaminantes [58,90]. Diversos estudos empregando processos como UV/ H_2O_2 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e foto-Fenton com irradiação UV demonstram eficiência de remoção de mais de 90% para a maioria dos PPCP, sendo que remoções de 97% do total de contaminantes já foram observadas [11,58,59]. Em relação a processos heterogêneos, alguns estudos de FH relataram remoções de 90% do total de PPCP [11], enquanto estudos de FEO observaram, por exemplo, 50% de mineralização e 100% de remoção do sulfametoxazol [91] e 85% de mineralização e 99% de remoção da cefotaxima [92].

Devido à relevância da ERI, diversos estudos avaliaram sua degradação por meio de processos baseados em irradiação UV. Por exemplo, um estudo utilizando fotoeletro-Fenton observou 68% de mineralização em soluções de ERI e Na_2SO_4 [77].

Kim et al. observaram, para macrolídeos em efluentes de ETE, remoções entre 24-34% após exposição à radiação UV, aumentando para mais de 90% para o processo UV/H₂O₂ [90]. Por sua vez, um estudo sobre a degradação fotolítica de antibióticos em água ultrapura observou mais de 90% de remoção da ERI em pH 7 [93]. Em relação à FH, estudos relataram, por exemplo, até 81% de remoção com nanocompósitos de γ -Fe₂O₃/SiO₂ [94], até 84% de remoção com compósitos de TiO₂ e grafeno [95], e até 90% de mineralização, dependendo da marca e tipo das partículas de TiO₂ utilizadas [96].

Observa-se que os processos que utilizam irradiação UV e/ou oxidação avançada têm apresentado bons resultados para a remoção de PPCP. Assim, e considerando que não foram encontrados estudos de FEO da ERI na literatura, a presente dissertação propôs-se a estudar a mineralização da ERI pelos processos de F, FH e FEO.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Tendo em vista que foram utilizados sistemas baseados em irradiação UV, inicialmente caracterizaram-se esses sistemas quanto ao espectro de emissão das fontes de radiação, quanto à intensidade de radiação UV-C chegando ao catalisador através de diferentes matrizes, e quanto à absorvância dessas matrizes. A Figura 6 mostra o fluxograma dessa caracterização.

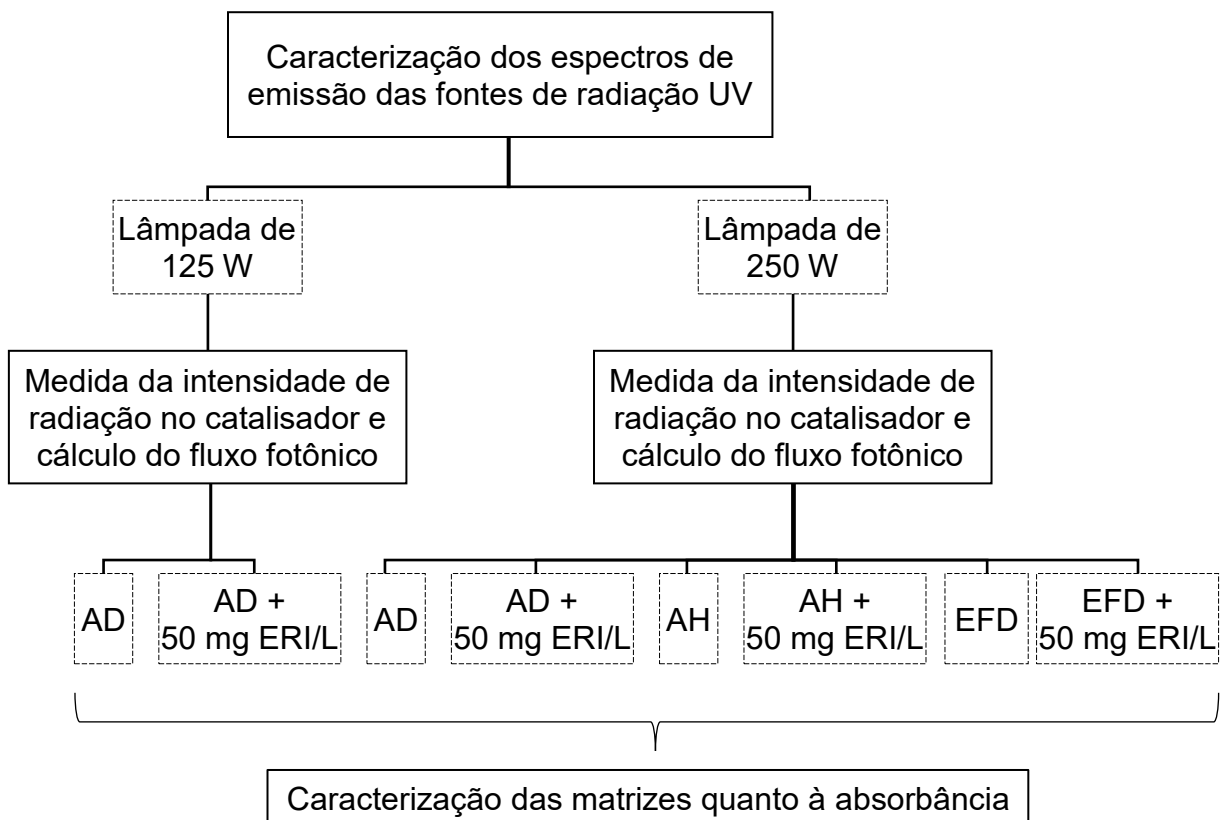


Figura 6 – Fluxograma da caracterização dos sistemas baseados em irradiação UV, onde AD é água deionizada, AH é ácido húmico e EFD é efluente doméstico.

Depois de caracterizados os sistemas, os processos de F, FH e FEO foram aplicados na mineralização de ERI em água deionizada (AD). Foram avaliados a influência de parâmetros de processo como o fluxo de fótons, o pH inicial da solução e a concentração inicial de ERI. Além disso, para avaliar o efeito sinérgico dos processos que compõem a FEO, um ensaio foi realizado aplicando uma corrente elétrica contínua externa e mantendo a fonte de radiação UV desligada (OE). Por fim, realizaram-se ensaios de F e FEO com matriz sintética contendo ERI e ácido húmico (AH) e com um efluente doméstico (EFD) ao qual foi adicionado uma concentração

conhecida de ERI. O fluxograma apresentado na Figura 7 resume os ensaios realizados.

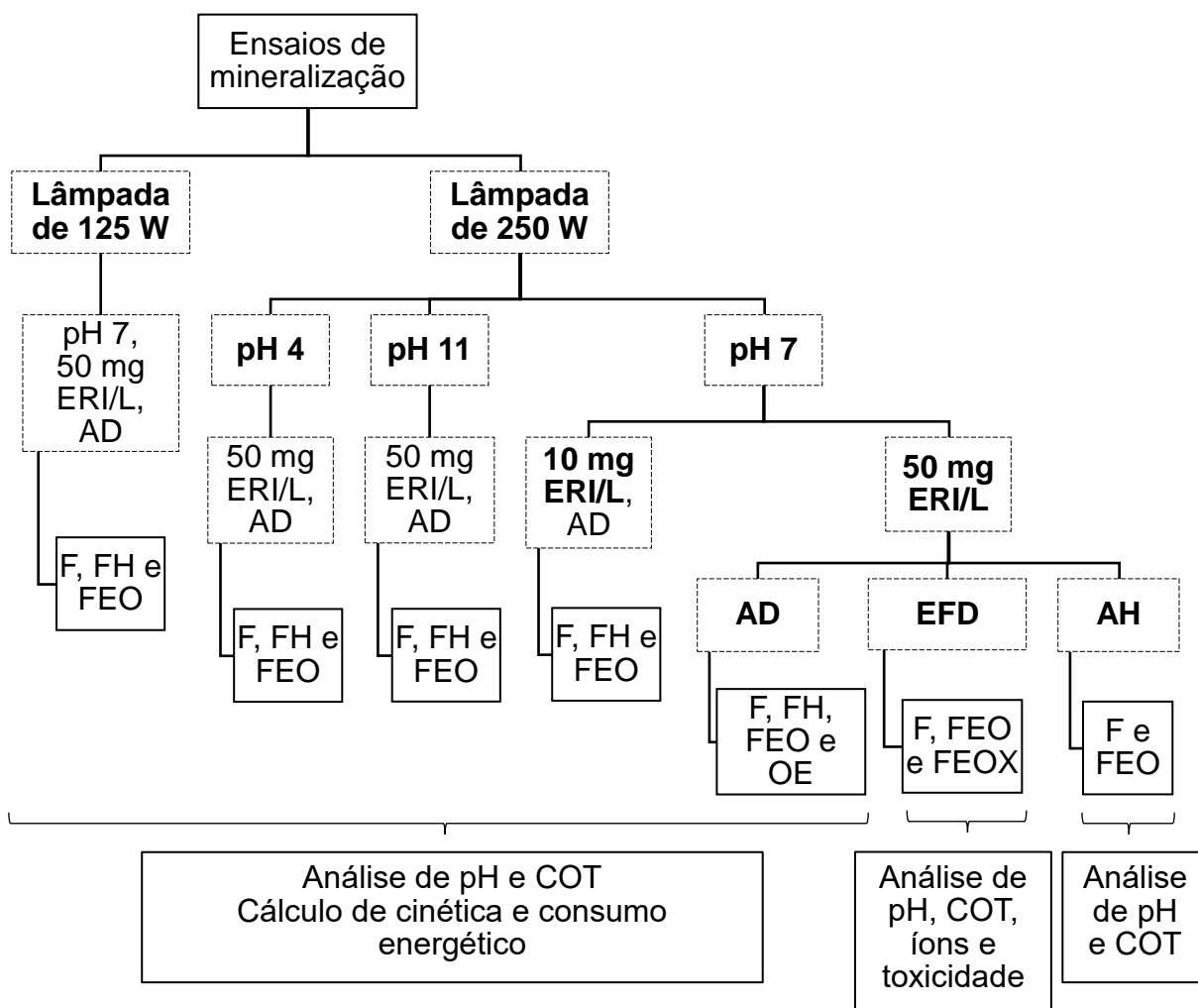


Figura 7 – Fluxograma da avaliação dos parâmetros operacionais dos sistemas baseados em irradiação UV visando a mineralização da ERI, onde AD é água deionizada, AH é ácido húmico, EFD é efluente doméstico, F é fotólise, FH é fotocatalise heterogênea, OE é oxidação eletroquímica, FEO é fotoeletrooxidação com eletrólito suporte e FEOX é fotoeletrooxidação sem eletrólito suporte.

4.1 SOLUÇÕES SINTÉTICAS

Ao longo do presente estudo, foram utilizadas duas soluções mãe. A solução mãe de ERI foi preparada diluindo 1 g de ERI (Sigma-Aldrich) em 1 L de água deionizada, enquanto a solução mãe de AH foi preparada diluindo 500 mg de sal sódico de AH (Sigma-Aldrich) em 1 L de água deionizada. Para cada ensaio de mineralização, foram preparados 4 L de solução a partir da diluição das soluções mãe.

Inicialmente, utilizaram-se soluções sintéticas com concentração de 50 mg/L de ERI em água deionizada (AD+ERI), que apresentou um pH natural entre 6 e 8.

Assim, para os primeiros ensaios, o pH inicial foi ajustado para $7\pm 0,2$, utilizando-se soluções ácida (H_2SO_4 , 0,5 mol/L) ou básica (NaOH, 0,5 mol/L). Depois, para análise do efeito do pH inicial da solução sobre a mineralização da ERI, prepararam-se soluções semelhantes, com pH ajustado a $4\pm 0,2$ ou $11\pm 0,2$. Por fim, para avaliar o efeito da concentração inicial de ERI, prepararam-se soluções com concentração de 10 mg/L e pH $7\pm 0,2$. Concentrações na ordem de mg/L foram escolhidas para facilitar a avaliação da mineralização da ERI com os métodos analíticos utilizados. Além disso, concentrações de antibióticos nessa ordem já foram relatadas em efluentes da indústria farmacêutica [35,36].

Visando garantir que as soluções utilizadas nos ensaios com uma fonte externa de corrente elétrica (OE e FEO) tivessem condutividade suficiente, adicionou-se a elas 2 g/L de sulfato de sódio (Dinâmica) como eletrólito suporte. Em ensaios preliminares de F e FH, a mineralização não foi significativamente afetada pela presença de Na_2SO_4 , de forma que o sal não foi empregado para esses processos. As características dos diferentes ensaios de mineralização com as soluções de ERI em água deionizada são apresentadas na seção 4.5.

A matriz pode ter um impacto importante nos processos baseados em irradiação UV [98–101]. Assim, para analisar o efeito de uma matriz complexa nos processos de F e FEO, foram preparadas soluções sintéticas contendo AH e ERI em água deionizada (AH+ERI). O AH é o composto mais comumente utilizado para simular a matéria orgânica natural [97]. Nesses ensaios, o pH inicial foi ajustado para $7\pm 0,2$. Para a FEO, foi utilizado o eletrólito suporte (2 g/L Na_2SO_4). Utilizaram-se concentrações de 50 mg/L de ERI e de 35 mg/L do sal de AH, equivalente a um valor de carbono orgânico total (COT) semelhante ao do EFD, descrito a seguir.

4.2 EFLUENTE DOMÉSTICO

De forma a analisar os processos de F e FEO aplicados a uma matriz complexa real, realizaram-se também ensaios com um EFD. O efluente foi coletado em dezembro de 2017 na ETE Mundo Novo, localizada no município de Novo Hamburgo/RS e operada pela Comusa (Companhia Municipal de Saneamento). A Figura 8 mostra um diagrama simplificado da ETE, que trata em média $520 \text{ m}^3/\text{dia}$ de esgoto bruto, proveniente de um condomínio com cerca de cinco mil habitantes [102].

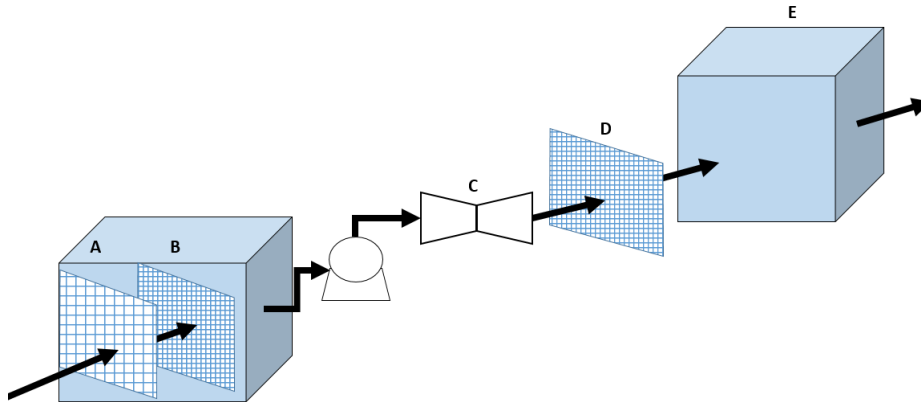


Figura 8 – Diagrama simplificado da estação de tratamento onde foi coletado o EFD. A, B e D são operações de gradeamento, C é uma calha Parshall e E é um tanque de lodos ativados.

O efluente chega primeiramente a um tanque de recebimento, onde passa por um gradeamento grosseiro (A) e um gradeamento médio (B). O efluente é então bombeado, passando por uma calha Parshall (C) e por um gradeamento fino (D), até chegar a um tanque de lodos ativados (E). Esse tanque é operado no regime intermitente, sendo o efluente aerado, decantado e então liberado. A Figura 9 mostra fotos da ETE.



Figura 9 – ETE onde foi coletado o EFD, sendo A) e B) gradeamentos e C) tanque de lodos ativados. (Fotos: Fernando Hamerski)

O EFD foi coletado após o tratamento por lodos ativados e analisado quanto a COT, pH e íons, conforme métodos descritos na seção 4.7 (p. 44). Mediu-se ainda sua condutividade com um condutivímetro de bolso modelo 8361 (Marca AZ), previamente calibrado com uma solução padrão de KCl de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Após as análises, o EFD foi utilizado para os ensaios de mineralização. Para cada ensaio, foram utilizados 4L de efluente, adicionados de uma alíquota da solução mãe de ERI para resultar em 50 mg/L do antibiótico (EFD+ERI). Para o processo de FEO, realizaram-se ensaios com o eletrólito suporte (2 g/L de Na_2SO_4 , como nos ensaios com AD+ERI e AH+ERI) e sem o eletrólito, já que o EFD contém íons que garantem condutividade à solução. Antes do início dos ensaios, o pH do efluente foi ajustado para $7 \pm 0,2$.

As características dos ensaios com as soluções de AH+ERI e EFD+ERI são apresentadas na seção 4.6.

4.3 SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental utilizado para todos os ensaios constituiu-se de um reservatório não exposto à radiação UV, e um reator cilíndrico, para o qual a solução ou o efluente eram circulados através do uso de uma bomba peristáltica (S300, Sarlobetter). O reator, constituído de vidro borossilicato com parede dupla e com capacidade de 2 L, foi acoplado a um banho termostático para controle de temperatura.

Para os ensaios de F (baseados somente em irradiação UV), um tubo de quartzo foi posicionado no centro do reator com a fonte de radiação UV no interior (Figura 10 A). Já para os processos fotocatalíticos (Figura 10 B), dois catalisadores foram dispostos com um espaçamento de 0,5 cm entre si em torno do tubo de quartzo, já que o posicionamento em torno da fonte de radiação favorece a máxima irradiação da superfície catalítica [103]. Para os ensaios de FEO (Figura 10 C), os catalisadores foram utilizados como eletrodos e foi aplicada uma densidade de corrente de 10 mA/cm^2 (em relação à área geométrica do ânodo), provida por uma fonte externa de corrente elétrica PS-5000 da ICEL. Ainda, foi realizado um ensaio desligando a fonte de radiação UV e aplicando apenas a densidade de corrente de 10 mA/cm^2 (OE).

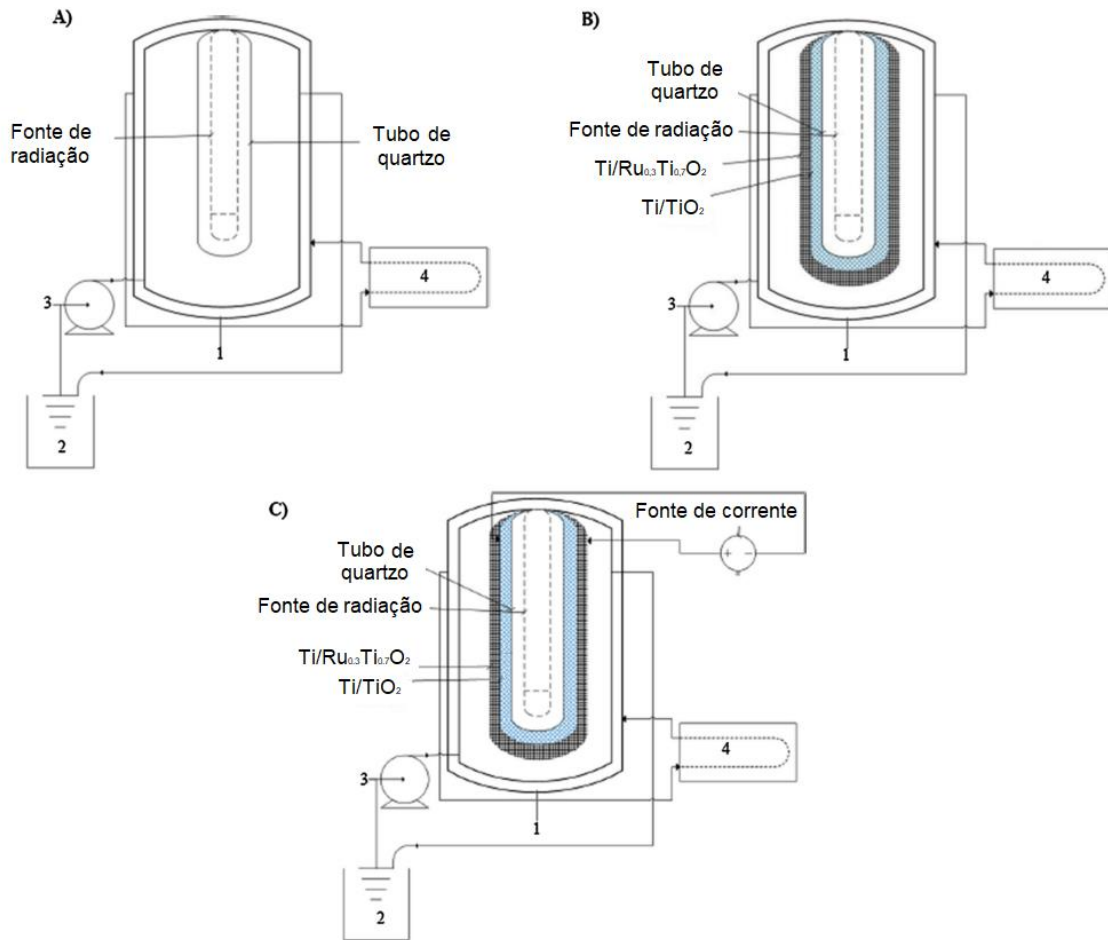


Figura 10 – Sistema experimental utilizado nos experimentos de F (A), FH (B) e FEO (C), onde 1 é o reator de vidro boro silicato, 2 é o reservatório de solução, 3 é a bomba peristáltica e 4 é o banho termostático. Adaptado de da Silva et al. (2015) [76].

4.3.1 Catalisadores

Os catalisadores empregados para os processos de FH, FEO e OE foram providos pela DeNora[®] do Brasil. Um é constituído de Ti/TiO_2 , com área superficial geométrica de 118 cm^2 (Figura 11 A), enquanto o outro é constituído de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, com área superficial geométrica de $475,2 \text{ cm}^2$ (Figura 11 B). Para os processos de FEO e OE, os catalisadores foram empregados como eletrodos, com o Ti/TiO_2 como cátodo, e o $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ como ânodo.

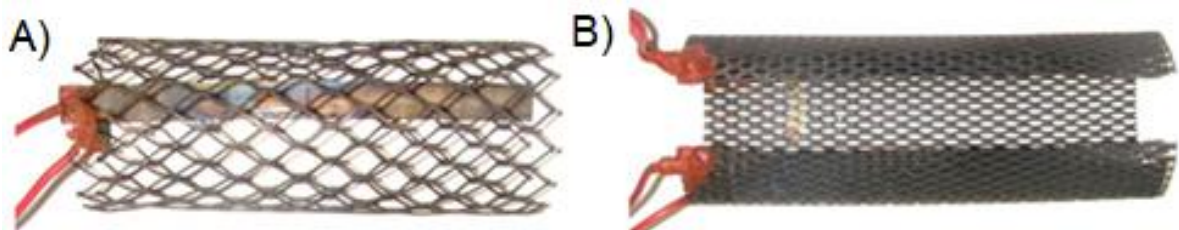


Figura 11 – A) Catalisador composto de Ti/TiO_2 ; B) Catalisador composto de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ [89].

4.3.2 Fontes de radiação UV

As fontes de radiação utilizadas para os processos de F, FH e FEO foram lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão (HPL-N) de 125 W e 250 W (E27 SG 1CT ou E40 HG 1SL, Phillips) com seus respectivos reatores. Como o bulbo das lâmpadas era de vidro, que não permite a passagem de radiação no espectro UV-C [104], ele foi removido. A Figura 12 mostra as lâmpadas já sem o bulbo de vidro e o tubo de quartzo no qual elas foram inseridas para os ensaios. Tubos de quartzo permitem a passagem da radiação UV-C [104].



Figura 12 – Lâmpadas HPL-N de 125 W (à esquerda) e de 250 W (no centro) e tubo de quartzo (à direita) utilizados para os ensaios [89].

A Figura 13 apresenta o espectro de emissão das lâmpadas na faixa de 300 a 800 nm (UV-B a infravermelho), segundo o fabricante.

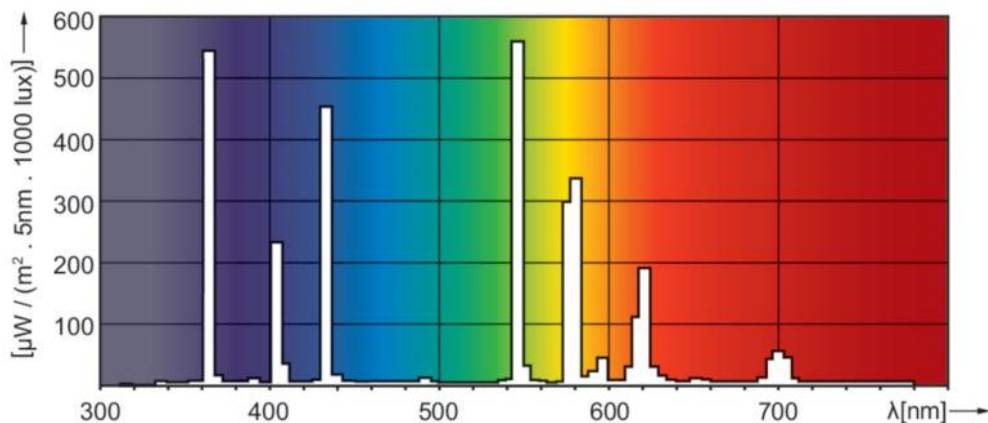


Figura 13 – Espectro de emissão das lâmpadas HPL-N utilizadas, segundo o fabricante [105].

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS BASEADOS EM IRRADIAÇÃO UV

Como a caracterização do fabricante não apresenta o espectro UV-C das lâmpadas HPL-N de 125 W e 250 W (Figura 13), essa porção do espectro de emissão foi caracterizada utilizando um espectrômetro Princeton Acton Spectra Pro 2300 acoplado a uma fotomultiplicadora.

A absorção das matrizes (Tabela 1) foi caracterizada por espectrofotometria de UV/Vis em um aparelho *T80+ UV/VIS SPECTROMETER, PG Instruments Ltd.* Para tal, foram utilizadas cubetas de quartzo de 10 mm de caminho óptico e uma varredura entre os comprimentos de onda de 190 a 900 nm.

Tabela 1 – Matrizes líquidas para caracterização dos sistemas baseados em irradiação UV.

	Matriz	[ERI] (mg/L)	[Sal sódico de AH] (mg/L)
Soluções sintéticas	AD+ERI	50	-
	AH	-	35
	AH+ERI	50	35
Efluente real	EFD	-	-
	EFD+ERI	50	-

Por fim, as intensidades de radiação (E) no espectro UV-C ($\lambda = 254$ nm) que chegam à superfície dos catalisadores através de água deionizada e das diferentes matrizes foram medidas utilizando um aparelho *UV light meter MRUR-203* da Instrutherm (Tabela 2).

Tabela 2 – Matrizes utilizadas para as medidas de intensidade de radiação que chega à superfície dos catalisadores para cada lâmpadas HPL-N.

	Matriz	125 W	250 W
Soluções sintéticas	AD	Sim	Sim
	AD+ERI	Sim	Sim
	AH	Não	Sim
	AH+ERI	Não	Sim
Efluente real	EFD	Não	Sim
	EFD+ERI	Não	Sim

Com os valores de E (W/m^2) calculou-se o número de fótons (N_p , em $1/m^2s$) a partir da Equação (21).

$$N_p = \frac{E}{E_p} \quad (21)$$

onde E_p (J) é a energia de um fóton, segundo a equação de Planck:

$$E_p = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (22)$$

onde h a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), c a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m/s) e λ o comprimento de onda (m).

O fluxo de fótons (E_{qf}) foi então representado em mol/m^2s conforme a Equação (23), onde N_A é o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23} mol^{-1}$) [106].

$$E_{qf} = \frac{N_p}{N_A} \quad (23)$$

4.5 ENSAIOS DE MINERALIZAÇÃO DE ERI EM ÁGUA DEIONIZADA

4.5.1 Efeitos sinérgicos da FEO

Com o objetivo de analisar os efeitos sinérgicos dos processos que compõem a FEO, foram realizados ensaios de F, FH, FEO e OE conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições para determinação de efeitos sinérgicos dos processos componentes da FEO.

Processo	Fonte de radiação UV (W)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Catalisadores	pH inicial	[ERI] (mg/L)	[Na ₂ SO ₄] (mg/L)
F	250	-	-	7	50	-
FH	250	-	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	7	50	-
FEO	250	10	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	7	50	2
OE	-	10	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	7	50	2

4.5.2 Efeito do fluxo fotônico

A fim de analisar o efeito do fluxo de fótons sobre os processos baseados em irradiação UV, os ensaios apresentados na Tabela 4, utilizando lâmpada de 125 W,

foram comparados aos ensaios de F, FH e FEO da Tabela 3 (com lâmpada de 250 W).

Tabela 4 – Condições para determinação do efeito do fluxo de fótons nos processos baseados em irradiação UV.

Processo	Fonte de radiação UV (W)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Catalisadores	pH inicial	[ERI] (mg/L)	[Na ₂ SO ₄] (mg/L)
F	125	-	-	7	50	-
FH	125	-	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	7	50	-
FEO	125	10	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	7	50	2

4.5.3 Efeito do pH inicial

A influência do pH inicial da solução na mineralização da ERI também foi estudada. Para tal, realizaram-se os ensaios apresentados na Tabela 5 (pH 4 e 11), comparando-os aos ensaios de F, FH e FEO da Tabela 3 (pH 7).

Tabela 5 – Condições para determinação da influência do pH inicial da solução nos processos baseados em irradiação UV.

Processo	Fonte de radiação UV (W)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Catalisadores	pH	[ERI] (mg/L)	[Na ₂ SO ₄] (mg/L)
F	250	-	-	4	50	-
FH	250	-	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	4	50	-
FEO	250	10	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	4	50	2
F	250	-	-	11	50	-
FH	250	-	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	11	50	-
FEO	250	10	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	11	50	2

4.5.4 Efeito da concentração inicial de ERI

Por fim, com o intuito de avaliar o efeito da concentração inicial de ERI em sua mineralização, os ensaios da Tabela 6 (10 mg/L) foram conduzidos e comparados aos ensaios da Tabela 3 (50 mg/L).

Tabela 6 – Condições para determinação da influência da concentração inicial de ERI nos processos baseados em irradiação UV.

Processo	Fonte de radiação UV (W)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Catalisadores	pH	[ERI] (mg/L)	[Na ₂ SO ₄] (mg/L)
F	250	-	-	7	10	-
FH	250	-	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	7	10	-
FEO	250	10	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	7	10	2

4.6 ENSAIOS DE MINERALIZAÇÃO EM MATRIZES COMPLEXAS

Com o objetivo de analisar o efeito de matrizes complexas nos processos que apresentaram melhores resultados na mineralização da ERI em água deionizada (F e FEO), foram realizados ensaios com a solução contendo ERI e AH e com o EFD adicionado de ERI (Tabela 7). Esses ensaios foram comparados aos ensaios de F e FEO da Tabela 3 (matriz AD+ERI).

Tabela 7 – Condições para determinação do efeito da matriz nos processos F e FEO.

Matriz	Processo	Fonte de radiação UV (W)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Catalisadores	pH	[ERI] (mg/L)	[AH] (mg/L)	[Na ₂ SO ₄] (mg/L)
AH+ ERI	F	250	-	-	7	50	35	-
	FEO	250	10	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	7	50	35	2
EFD+ ERI	F	250	-	-	7	50	-	-
	FEO	250	10	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	7	50	-	2
	FEOX	250	10	Ti/TiO ₂ e Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	7	50	-	-

4.7 ANÁLISES

Em cada ensaio foram coletadas amostras nos tempos 0, 60, 120, 180 e 240 min, que foram analisadas com relação à mineralização e ao pH. Além disso, para os ensaios utilizando a matriz EFD+ERI, foram realizadas análises de cromatografia iônica. Por fim, amostras iniciais e finais (240 min) dos ensaios com EFD+ERI foram caracterizadas quanto à fitotoxicidade.

4.7.1 Mineralização

A mineralização ao longo dos ensaios foi monitorada por medidas de COT, realizadas por oxidação catalítica térmica a 680°C em um aparelho TOC-L CPH Shimadzu. Este estava equipado com tubo de combustão normal com esferas catalíticas de platina e acoplado a um injetor automático ASI-L Shimadzu. O equipamento foi previamente calibrado com soluções padrão de biftalato de potássio e o método utilizado foi o carbono orgânico não-purgável, que quantifica o carbono orgânico presente sob forma não volátil na amostra [89].

4.7.2 pH

O pH das amostras foi medido pelo método potenciométrico, utilizando-se um pHmetro Digimed DM-22, calibrado previamente com soluções padrão tampões 4,01, 6,87 e 10,00.

4.7.3 Análise de íons

A amostra de EFD coletada na estação de tratamento e as amostras dos ensaios com EFD+ERI foram caracterizadas por cromatografia iônica. As amostras foram filtradas em um filtro Millipore Millex-HV PVDF 0,45 µm, para evitar danos ao equipamento, e depois analisadas em um aparelho Dionex ICS-3000 DC com detector de condutividade. Para a análise de ânions (NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , F^-), a coluna utilizada foi IonPac® AS23 2 × 250 mm e o eluente foi uma solução de 4,5 mM Na_2CO_3 e 0,8 mM NaHCO_3 . Já para os cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+), utilizou-se uma coluna IonPac® CS12A 2 × 250 mm, com uma solução de 11 mM H_2SO_4 como eluente. Uma limitação da coluna de troca catiônica, que tem grupos funcionais de

ácidos carboxílicos, é que o amônio e o sódio eluem muito próximos, tornando difícil sua quantificação em amostras com concentrações muito diferentes dos dois íons [107].

4.7.4 Fitotoxicidade

Amostras iniciais de EFD+ERI (com e sem Na_2SO_4) e as amostras finais dos ensaios de F, FEO (com eletrólito suporte) e FEOX (sem eletrólito suporte) foram analisadas quanto à fitotoxicidade. Bulbos de cebola (*Allium cepa*) de tamanho “conserva” foram obtidos do comércio local e utilizado como organismo-teste. Conforme trabalhos anteriores [108], raízes antigas e secas foram removidas e a região de desenvolvimento de raízes dos bulbos foi mergulhada em água potável em temperatura ambiente por 24 h, para estimular o crescimento de raízes. Então, as cebolas foram expostas às amostras, deixando-se as raízes submersas por 48 h, em temperatura ambiente e sem exposição direta à luz solar. Utilizaram-se 5 cebolas para cada amostra final e para um grupo controle exposto à água potável. Devido à pequena disponibilidade de amostra, foram utilizadas apenas 3 cebolas para as duas amostras iniciais. Ao final do ensaio de fitotoxicidade, as três maiores raízes de cada cebola foram medidas, utilizando-se sua média para a comparação das diferentes amostras com o grupo controle. Para tal, realizou-se teste ANOVA no *software Past* (versão 3.21). A Figura 14 mostra uma cebola do grupo controle e o crescimento de suas raízes.



Figura 14 – Crescimento das raízes de uma cebola do grupo controle.

4.8 CÁLCULO DA CINÉTICA DE MINERALIZAÇÃO

A maioria dos autores aproxima a cinética de processos catalíticos heterogêneos como uma cinética aparente de primeira ordem, quando a concentração inicial é pequena (Equação (24)) [109,110]. O patamar para concentrações baixas é frequentemente cerca de 100 mg/L, ainda que possa variar com o sistema [111].

$$\ln\left(\frac{COT}{COT_0}\right) = -k_{ap}t \quad (24)$$

onde COT_0 é o COT inicial, COT é o COT no tempo t (min), e k_{ap} é a constante cinética aparente de primeira ordem (min^{-1}).

A cinética aparente de primeira ordem já foi aplicada a reações de FH, OE e FEO envolvendo antibióticos [112,113], bem como a reações de F envolvendo outros contaminantes [114,115]. Assim, a partir da Equação (24) e das medidas de COT em diferentes tempos, estimou-se a cinética de mineralização da ERI em água deionizada.

4.9 CÁLCULO DO CONSUMO ENERGÉTICO

O consumo energético para a mineralização de um dado contaminante é outro parâmetro de grande importância na comparação de diferentes processos. Assim, para permitir uma melhor comparação entre os processos e parâmetros operacionais estudados, estimou-se também a energia elétrica por ordem de magnitude (E_{EO} , em $\text{kWh/m}^3/\text{ordem}$). A E_{EO} é a energia requerida para diminuir em uma ordem de magnitude a concentração do COT em uma unidade de volume (1 m^3) e pode ser calculada a partir da Equação (25) [91,111].

$$E_{EO} = \frac{38,4 \times P}{V \times k_{ap}} \quad (25)$$

onde P é a potência da célula (kW), V é o volume de solução (L), k_{ap} é a constante cinética aparente de primeira ordem (min^{-1}) e 38,4 é um fator de conversão de unidades. É importante ressaltar que, no presente trabalho, considerou-se apenas a potência das lâmpadas e da fonte de corrente elétrica, desconsiderando-se a potência da bomba utilizada para recirculação do efluente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS BASEADOS EM IRRADIAÇÃO UV

5.1.1 Espectro de emissão das lâmpadas e espectro de absorção das matrizes

A Figura 15 A apresenta a caracterização de Ramos [116] para soluções contendo 1 g/L e 50 mg/L de ERI em água deionizada, bem como o espectro de emissão das lâmpadas HPL-N de 125 W e 250 W. Observa-se que as duas lâmpadas têm um espectro de emissão semelhante, com um pico em 254 nm. Baseado na absorção apresentada pela solução de 1 g/L na faixa de 250-320 nm, Ramos concluiu que a ERI poderia sofrer fototransformação quando essas lâmpadas são utilizadas, apesar da solução contendo 50 mg/L de ERI não apresentar o mesmo pico de absorção.

Da mesma forma, caso os componentes das diferentes matrizes absorvam radiação no espectro de emissão das lâmpadas, eles poderão passar por transformações fotolíticas. A Figura 15 B mostra o espectro de absorção das matrizes AD+ERI (solução de 50 mg/L de ERI), AH, AH+ERI, EFD e EFD+ERI. Observa-se que, ao adicionar 50 mg/L de ERI às matrizes AH e EFD, não foi observada modificação no espectro de absorção. Por outro lado, comparando-se AH+ERI e EFD+ERI com AD+ERI, observa-se grande modificação do espectro de absorção. A matriz de AH apresenta a absorbância difusa relacionada a substâncias húmicas (absorção ao longo de uma grande gama de comprimentos de onda), conforme descrito na literatura [117]. Já a matriz de EFD apresenta tanto a absorbância difusa das substâncias húmicas, ainda que em menor grau do que a solução AH+ERI, quanto um aumento de absorbância abaixo de 240 nm. Isso pode estar relacionado à presença de íons como o nitrato, que apresenta alta absorção próximo a 210 nm [117], ou de ácidos orgânicos, que também podem ser identificados em 210 nm [118].

Assim, considerando a absorção devido à MOD, bem como aos íons em solução, as matrizes contendo AH e EFD poderão influenciar significativamente os processos baseados em irradiação UV, bem como a rota de mineralização da ERI, quando comparados com a matriz AD+ERI.

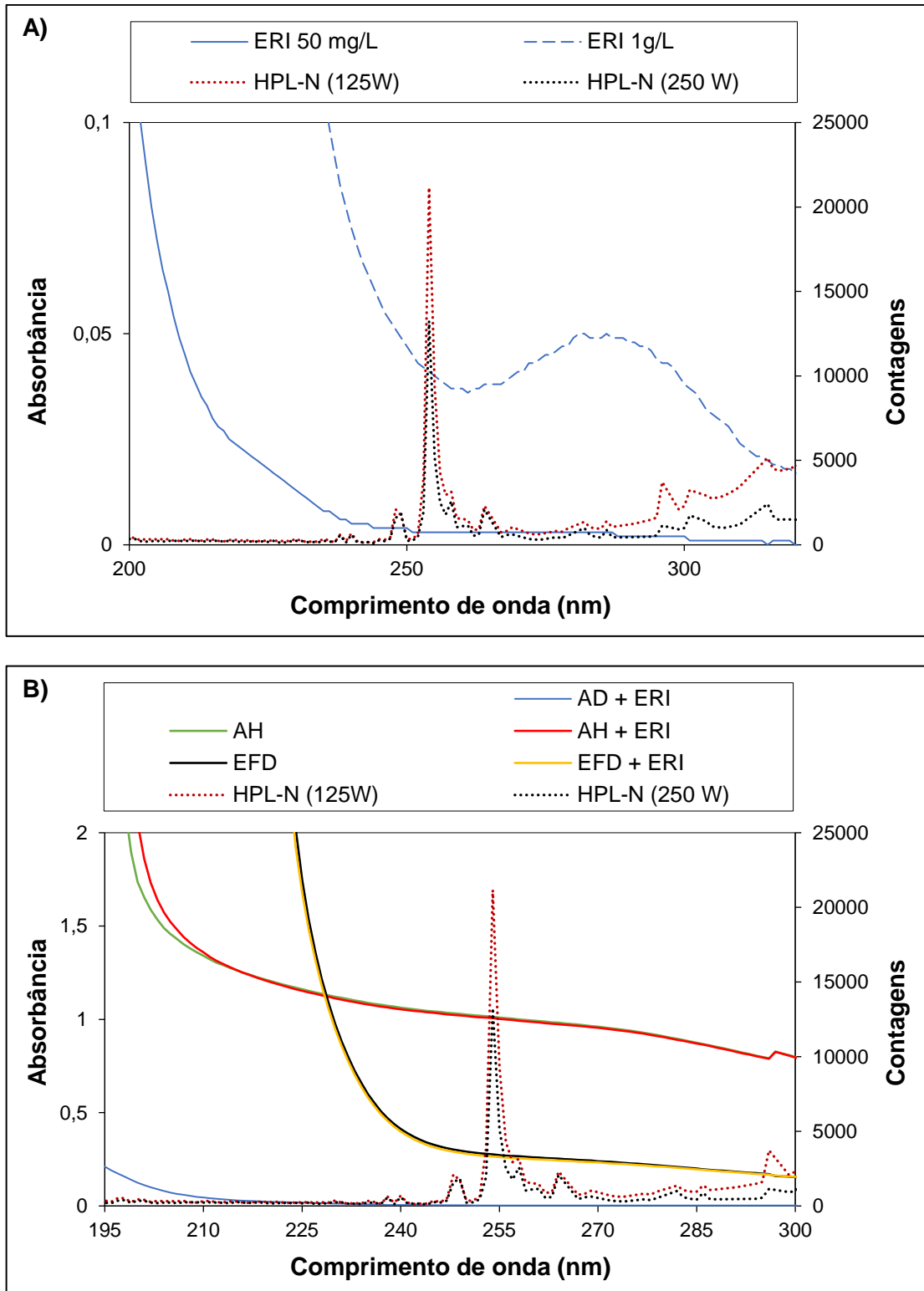


Figura 15 – A) Espectro de absorção de soluções contendo 1 g/L e 50 mg/L de ERI em água deionizada e espectro de emissão das lâmpadas HPL-N de 125 W e 250 W [116]; B) Espectro de absorção das matrizes AD+ERI, AH, AH+ERI, EFD e EFD+ERI e espectro de emissão das lâmpadas. AD é água deionizada, AH é ácido húmico e EFD é efluente doméstico real. Ressalta-se que o espectro de absorção saturou (atingiu 9,999 unidades de absorção) em cerca de 220 nm para as matrizes com EFD e em cerca de 195 nm para as matrizes com AH.

5.1.2 Caracterização do fluxo fotônico

A Figura 16 apresenta a caracterização do fluxo fotônico das lâmpadas HPL-N através das diferentes matrizes.

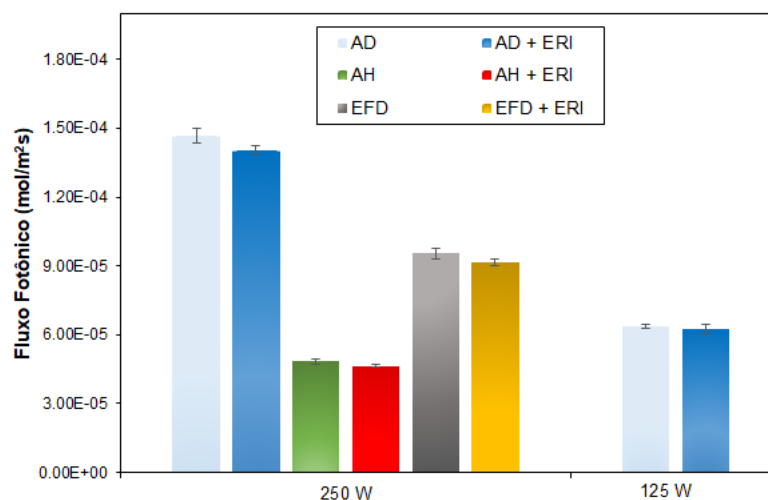


Figura 16 – Fluxo fotônico que chega aos catalisadores através das matrizes AD e AD+ERI (lâmpadas de 250 W e 125 W) [116] e através das matrizes AH, AH+ERI, EFD e EFD+ERI (lâmpada de 250 W). AD é água deionizada, AH é ácido húmico e EFD é efluente doméstico real.

Observa-se que a lâmpada de 250 W possui um fluxo fotônico 2,3 vezes maior do que a lâmpada de 125 W. Assim, maiores quantidades de fótons chegam à superfície do catalisador, o que poderia contribuir para a mineralização durante os processos de FH e FEO que utilizam a lâmpada de 250 W. Ainda, para essa lâmpada, se observa uma pequena diminuição no fluxo fotônico quando adicionados 50 mg/L de ERI na AD, demonstrando que o composto absorve fótons e que o processo de F poderá ser mais pronunciado quando utilizada a lâmpada de 250 W. No entanto, para ambas as lâmpadas, a quantidade de fótons absorvida pela ERI é menor do que a quantidade de fótons que chega à superfície do catalisador, de forma que espera-se que os processos de FH e FEO sejam favorecidos em relação ao processo de F [116].

A matriz contendo EFD absorve grande quantidade de fótons (~35%), e esse resultado é ainda mais acentuado para a matriz contendo AH (~67%). Isso significa que os componentes presentes no AH e no EFD (MOD e íons) atuam como capturadores de fótons. O menor fluxo fotônico atingindo a superfície do catalisador e o seio da solução, diminui a possibilidade de fotocatalise e de F direta da ERI. Nesse sentido, espera-se que as matrizes de AH e EFD tenham um efeito negativo sobre os processos e sobre a mineralização da ERI devido à alta capacidade da MOD e íons presentes de absorver fótons.

5.2 ENSAIOS DE MINERALIZAÇÃO

Esta seção apresenta os resultados obtidos na mineralização da ERI para os diferentes processos oxidativos estudados. Primeiramente, são apresentados os ensaios de mineralização da ERI em água deionizada, seguidos dos ensaios com as matrizes complexas (AH+ERI e EFD+ERI).

5.2.1 Ensaios em água deionizada

A seguir, analisam-se os efeitos dos processos que constituem a FEO (efeitos sinérgicos), do fluxo fotônico, do pH inicial da solução e da concentração inicial de ERI na mineralização. São então discutidos a cinética de mineralização e o consumo energético e, por fim, as análises de pH.

5.2.1.1 Efeitos sinérgicos da FEO

A Figura 17 apresenta os resultados de mineralização para os processos de OE, F, FH e FEO, visando avaliar a contribuição dos processos constituintes da FEO.

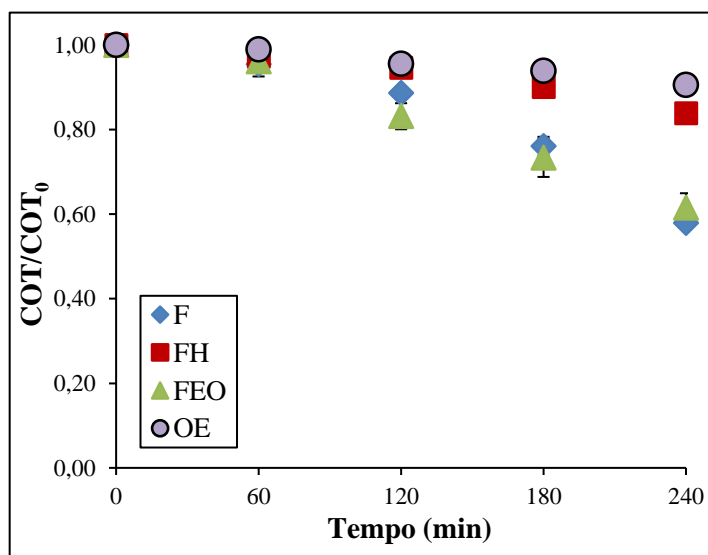


Figura 17 – Mineralização da ERI com o tempo para os processos de OE e de F, FH e FEO com fluxo fotônico de $1,47 \times 10^{-4}$ mol/m²s (250 W). Condições iniciais: AD + ERI 50 mg/L, pH $7 \pm 0,2$.

A adição de um catalisador (FH) geralmente resulta em maior oxidação e mineralização dos compostos orgânicos do que somente a irradiação (F) [101,119–122]. Ainda, devido à pequena absorção de fótons da matriz AD+ERI (seção 5.1.2, p. 49), esperava-se que a FH apresentasse melhores resultados do que a F na

mineralização da ERI. No entanto, o processo de FH apresentou menor mineralização ($16\pm 2\%$, após 240 min) do que o processo de F ($42\pm 1\%$, Figura 17). Esse resultado poderia ser explicado pelo posicionamento do catalisador ao redor da fonte de radiação, impedindo a penetração de fótons no seio da solução durante a FH, e/ou por um envenenamento do catalisador, já que, para uma concentração muito alta, o poluente pode cobrir os sítios ativos do catalisador e diminuir a geração de radical hidroxila (seção 5.2.1.4, p. 57) [116].

Outra hipótese para a performance inferior da FH seria uma alta recombinação do par e^-/h^+ . Apesar de a chegada de fótons no catalisador favorecer a formação do par e^-/h^+ , um fluxo muito alto pode favorecer também a recombinação, diminuindo a eficiência de geração de HO^\bullet [106]. Como a maior parte da energia fotônica emitida pela fonte de radiação atinge o catalisador (seção 5.1.2, p. 49), a recombinação eletrônica pode estar prejudicando a mineralização da ERI. Por outro lado, quando aplicada uma densidade de corrente ao par de catalisadores (eletrodos) irradiados (FEO), observou-se mineralização de $38\pm 3\%$ ao final dos 240 min, semelhante à F ($42\pm 1\%$). Assim, o processo de FEO demonstrou-se capaz de superar as limitações da recombinação eletrônica apresentadas na FH e resultou em uma mineralização maior do que a simples soma dos processos de FH ($16\pm 2\%$) e OE ($9\pm 0,3\%$).

Em acordo com esses resultados, a maior mineralização na FEO comparada aos processos de FH e/ou OE já foi observada para um surfactante [76] e para um retardante de chama [115] no mesmo sistema experimental, e para o antibiótico sulfametoxazol em um estudo com um ânodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ [91]. O melhor desempenho da FEO comparado à soma dos dois processos operados separadamente indica a ocorrência de efeitos sinérgicos e não só a formação aditiva de HO^\bullet pelos processos de FH e OE (Figura 5, p. 30). Além de diminuir a recombinação do par e^-/h^+ que ocorre na FH, a aplicação da corrente elétrica contínua externa na FEO leva à eletrólise da água, o que contribui para a maior geração de HO^\bullet e para a possível formação de oxidantes como H_2O_2 [123], de acordo com as Equações (12) a (15), e O_3 . Finalmente, o O_2 e o H_2 desprendidos nos catalisadores (que atuam como eletrodos) podem levar a turbulência, desobstruindo a superfície dos catalisadores e liberando sítios ativos, além de promover o transporte de massa [124].

Assim, para as primeiras condições analisadas, a F e a FEO apresentaram os melhores resultados de mineralização da ERI. Considerando a maior simplicidade da

F, sem a necessidade de catalisadores ou de uma fonte de corrente elétrica, esse processo parece, inicialmente, ser o mais indicado.

5.2.1.2 Efeito do fluxo fotônico

A Figura 18 A, B e C compara a mineralização obtida com as lâmpadas de maior e menor fluxo fotônico (250 W e 125 W, respectivamente, Figura 16, p. 49). Os ensaios realizados com a lâmpada de maior fluxo fotônico obtiveram resultados superiores de mineralização ($42\pm 1\%$ para F, $16\pm 2\%$ para FH e $38\pm 3\%$ para a FEO) do que os realizados com a de menor fluxo (sem mineralização para F, $3\pm 2\%$ para FH e $6\pm 2\%$ para a FEO). Esse comportamento já havia sido observado para ensaios de FH da ERI [116].

Quando utilizada a lâmpada de 250 W, o fluxo fotônico absorvido pela solução favorece a F, enquanto, nos processos de FH e FEO, o maior fluxo fotônico chegando à superfície do catalisador favorece a formação de pares e^-/h^+ e do HO^\bullet [125]. No entanto, é interessante notar que o aumento de mineralização com o fluxo de fótons é inferior para a FH, quando comparada aos outros processos, o que é compatível com a hipótese de que o alto fluxo fotônico esteja favorecendo também a recombinação eletrônica.

Em concordância com os resultados aqui obtidos, da Silva et. al [76] observaram, para o mesmo sistema experimental, um aumento da mineralização de um surfactante para os processos de F, FH e FEO com o aumento do fluxo fotônico. Ainda, um estudo de FEO com o 4-clorofenol observou um maior decaimento da concentração do contaminante com o aumento da intensidade de radiação, que foi atribuída à maior probabilidade de excitação do catalisador e de re-excitação de elétrons recombinados [126]. Assim, a lâmpada de maior fluxo fotônico foi utilizada para os ensaios subsequentes da presente dissertação.

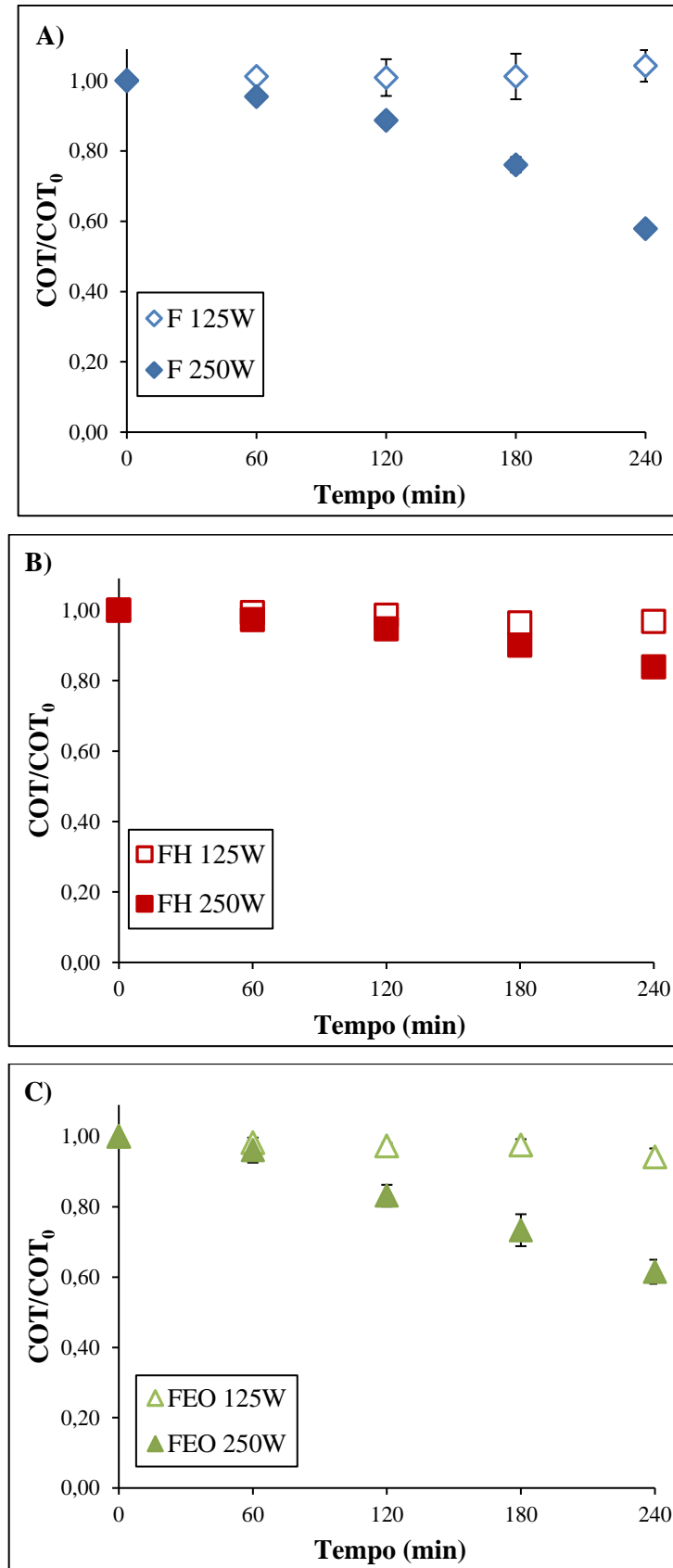


Figura 18 – Mineralização com o tempo para os processos de F(A); FH (B); e FEO (C) utilizando distintos fluxos fotônicos: $0,63 \times 10^{-4}$ mol/m²s (125 W) e $1,47 \times 10^{-4}$ mol/m²s (250 W). Condições iniciais: AD + ERI 50 mg/L e pH $7 \pm 0,2$.

5.2.1.3 Efeito do pH inicial

O pH é outro parâmetro importante que influencia o desempenho de diferentes processos, pois pode afetar a especiação das moléculas orgânicas, dos catalisadores e das espécies oxidantes, bem como os processos de adsorção dos contaminantes no catalisador [72,127–129]. Para analisar o efeito desse parâmetro, foram realizados ensaios com pH inicial $4\pm 0,2$, $7\pm 0,2$ e $11\pm 0,2$, utilizando a lâmpada de maior fluxo fotônico ($1,47\times 10^{-4}$ mol/m²s, 250 W) e a solução AD+ERI 50 mg/L.

Na Figura 19 A, observa-se que, para o processo de F, a mineralização da ERI em pH 4 e 11 foi semelhante após 240 min ($20\pm 4\%$ e $19\pm 0,2\%$, respectivamente), enquanto a mineralização foi de $42\pm 1\%$ em pH 7. Voigt et al. [93] estudaram a fotodegradação da ERI utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão e, apesar de não avaliarem a mineralização, observaram maior diminuição da concentração do contaminante quando em pH 7 > pH 9 > pH 3 [93]. Radicais HO[•] podem ser gerados pela fotólise da água, quando utilizada radiação com comprimentos de onda abaixo de 190 nm (Equação (26)) [73] e, apesar de esse comprimento de onda exceder a faixa de medição do espectrômetro utilizado, Voigt et al. [93] comprovaram a ocorrência de HO[•]. A lâmpada utilizada no presente trabalho apresenta diversos picos de emissão semelhantes aos da empregada por esses autores, sendo possível que também emita abaixo de 190 nm.



Segundo Voigt et al. [93], a ERI pode ter sido degradada por HO[•] em pH 7, enquanto no pH ácido e no pH básico a F direta do contaminante pode ter sido a principal rota de reação. Em pH ácido, esse resultado poderia ser explicado pelo estado de ionização da ERI. Em pH menor que 6, o composto se apresenta predominantemente em sua forma catiônica [49], que pode ser mais resistente ao ataque eletrofílico do HO[•] do que sua forma neutra, como observado para um estudo com o antibiótico sulfametazina [129]. Em pH básico, por outro lado, o HO[•] tende a se dissociar em O^{-•} (Equação (27)) [129,130], enquanto o H₂O₂ se dissocia em HO₂⁻ (Equação (28)), o qual pode reagir com HO[•], formando O₂^{-•} (Equação (29)). A diminuição da concentração de HO[•] e a formação de radicais com potencial de oxidação inferior poderiam então explicar a menor performance do processo de F em pH básico [129].

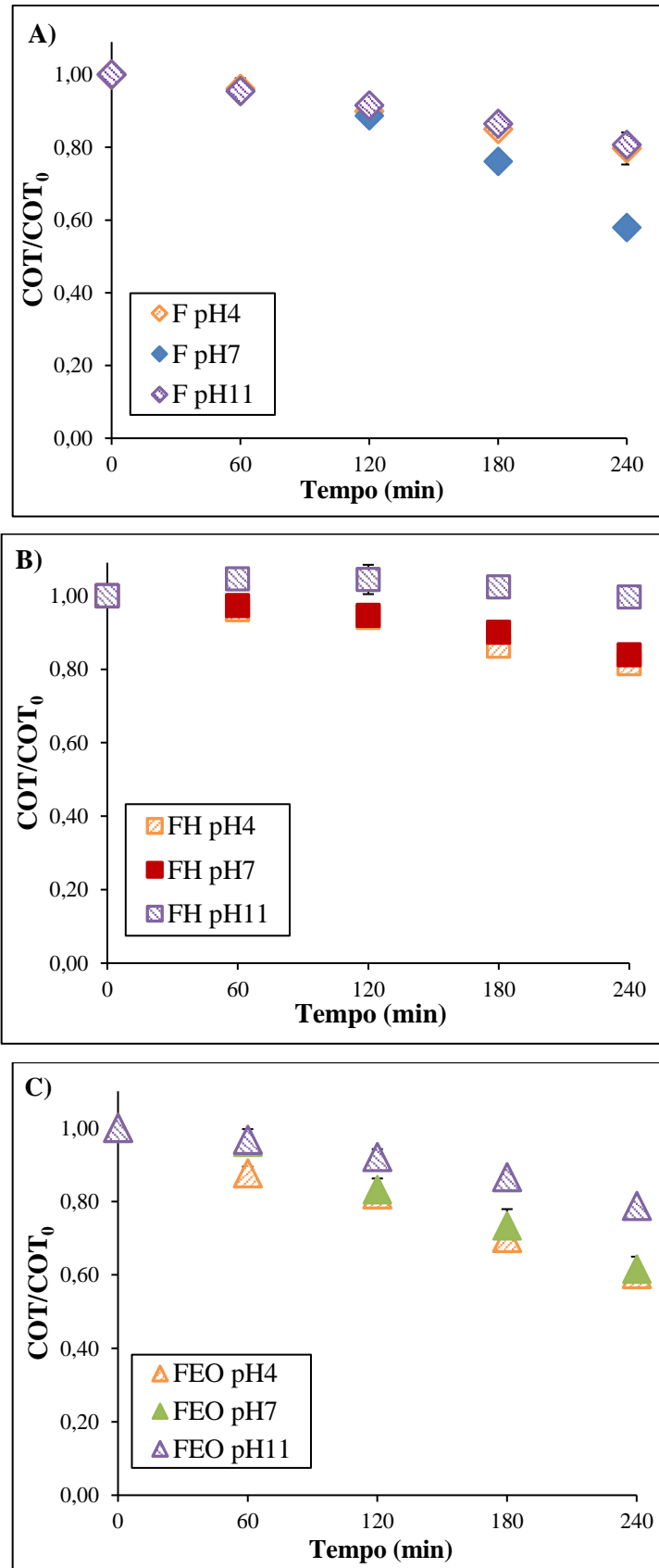
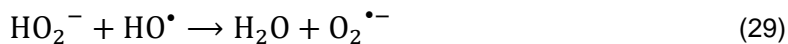
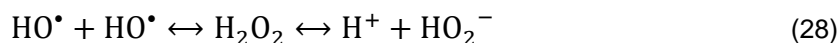
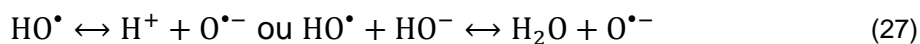


Figura 19 – Mineralização com o tempo para os processos de F(A); FH (B); e FEO (C) em pH inicial 4, 7 e 11. Condições iniciais: AD + ERI 50 mg/L e fluxo fotônico de $1,47 \times 10^{-4}$ mol/m²s (250 W).



O pH também afeta os processos fotocatalíticos, pois influencia os fenômenos de adsorção das moléculas ao catalisador. Além de influenciar o estado de ionização das moléculas do contaminante, o parâmetro determina a carga superficial dos catalisadores. A ERI se encontra predominantemente como um cátion em pH ácido e como uma molécula neutra em pH maior que 10 [49], estando suas aminas parcialmente ionizadas e menos positivamente carregadas em pH neutro [131]. No caso do TiO_2 , uma espécie anfótera, a carga superficial é negativa em pH maior do que 6,3, e positiva em pH abaixo desse valor [127]. Como as lacunas foto-geradas e o HO^\bullet são formados na superfície do catalisador, a adsorção do contaminante é importante para garantir sua efetiva oxidação [132].

Nos processos com catalisador (Figura 19 B e C), o pH 4 e o pH 7 obtiveram semelhante mineralização ($18 \pm 1\%$ e $16 \pm 2\%$ para a FH, e $40 \pm 2\%$ e $38 \pm 3\%$ para a FEO, respectivamente). Em pH inicial 7, as moléculas de ERI estão parcialmente ionizadas, com carga positiva, enquanto o catalisador está negativamente carregado, o que facilita a adsorção da ERI ao catalisador e, assim, sua degradação. Em pH 4, por outro lado, o catalisador está positivamente carregado, o que reduziria a adsorção da ERI. No entanto, outro estudo sobre a fotocatalise da ERI observou, em suspensões de TiO_2 , mineralização maior para a condição ácida (pH $5,2 \pm 0,2$) do que para a condição neutra (pH $7,2 \pm 0,2$), sugerindo que os produtos de degradação da ERI poderiam ser negativamente carregados, sendo então atraídos para o catalisador [96]. Assim, apesar de uma possível maior dificuldade de degradar a ERI em pH 4, os produtos de degradação seriam mais facilmente degradados e mineralizados, resultando em uma mineralização semelhante à observada para o pH 7.

Por sua vez, a menor mineralização observada para o pH 11 (nula para a FH e $21 \pm 0,1\%$ para a FEO) poderia ser explicada pela fraca atração entre a ERI, não ionizada, e o catalisador, com carga superficial negativa. Ainda, na hipótese de que os produtos de degradação da ERI sejam negativamente carregados, haveria repulsão eletrostática entre eles e o catalisador. Além disso, apesar de em pH básico existirem mais moléculas de OH^- , que poderiam ser oxidadas a HO^\bullet de acordo com a

Equação (11), a carga negativa do catalisador pode levar à repulsão do ânion OH^- [109], e o pH básico leva a dissociações e diminuição do potencial de oxidação, como descrito acima.

Já que os pH iniciais 7 e 4 resultaram em mineralização semelhante na FH e na FEO e que o melhor resultado da F foi em pH 7, esse pH foi utilizado para os ensaios seguintes. Além disso, menos reagentes eram requeridos para o ajuste a pH neutro, já que as soluções e o EFD utilizados tinham pH natural próximo a esse valor.

5.2.1.4 Efeito da concentração inicial de ERI

Para estudar o efeito da concentração inicial de ERI, foram realizados ensaios com duas concentrações, 10 mg/L e 50 mg/L. A Figura 20 A, B e C compara os resultados para as duas concentrações. A concentração de um contaminante pode ter diferentes efeitos em processos baseados em irradiação UV. Por um lado, o aumento da concentração significa que mais moléculas estarão presentes para absorver os fótons, levando a uma maior F direta. No entanto, acima de uma dada concentração, os fótons não penetram profundamente na solução. Além disso, nos processos que utilizam fotocatalisadores, uma maior concentração leva a uma menor quantidade de fótons chegando à superfície do catalisador, o que pode diminuir a produção de pares e^-/h^+ , mas, por outro lado, pode diminuir também as recombinações eletrônicas.

No entanto, como a absorbância da ERI é pequena (Figura 15, p.48), tanto para a F quanto para FH a mineralização da ERI ao final dos 240 min de tratamento foi semelhante para as concentrações iniciais de 10 mg/L e 50 mg/L (Figura 20 A e B). Na FH, concentrações muito altas poderiam levar à saturação dos sítios ativos do catalisador, diminuindo a geração de HO^\bullet (envenenamento do catalisador) [109], comportamento que foi proposto por Ramos [116] como uma possível explicação para a baixa mineralização da ERI na FH quando comparada à F. Contudo, os presentes resultados indicam que essa hipótese não parece válida.

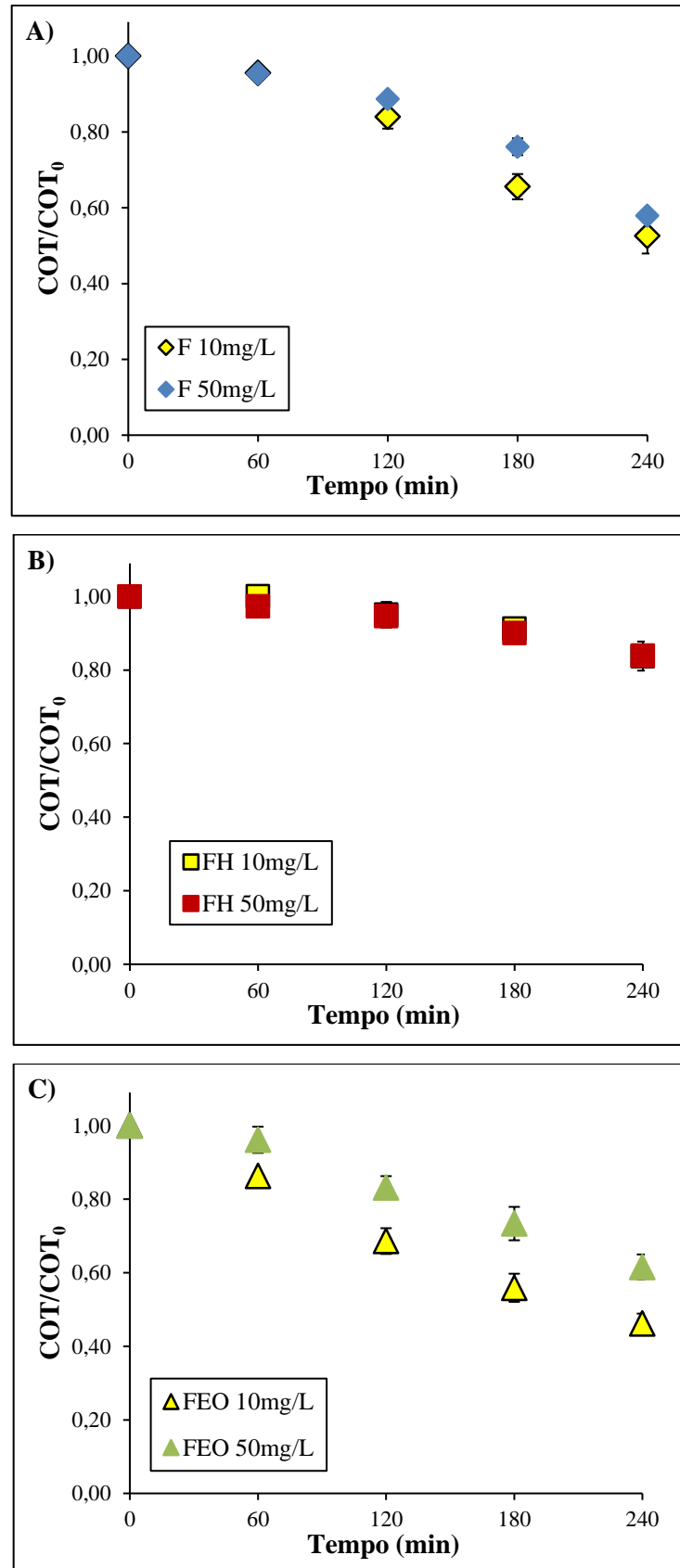


Figura 20 – Mineralização com o tempo para os processos de F (A); FH (B); e FEO (C) para as concentrações de 10 mg/L e 50 mg/L de ERI. Condições iniciais: pH 7 e fluxo fotônico de $1,47 \times 10^{-4}$ mol/m²s (250 W).

Por outro lado, para a FEO, observou-se um aumento da mineralização para a concentração de 10 mg/L ($54\pm 3\%$) comparada à concentração de 50 mg/L ($38\pm 3\%$). A maior mineralização do contaminante para a concentração de 10 mg/L pode ser devida à maior razão de moléculas de HO^{*} por moléculas do contaminante e à menor competição entre as moléculas de ERI e seus produtos de degradação pelos sítios ativos do catalisador. Apesar de não avaliarem o efeito na mineralização, outros estudos de FEO com ânodos baseados em TiO₂ observaram a diminuição da degradação dos antibióticos sulfametoxazol [101] e ofloxacina [133] e dos contaminantes 4-clorofenol [126] e bisfenol-A [82] com o aumento da concentração.

5.2.1.5 Cinética de mineralização e Consumo energético

A Figura 21 apresenta o estudo da cinética de mineralização da ERI em água deionizada para as diferentes condições de ensaio. Observa-se que, para grande parte das condições, ocorre um aumento da cinética após determinado tempo de tratamento (aumento da inclinação da reta). Uma modificação da cinética com o tempo de tratamento foi relatada em trabalhos com outros contaminantes [115,119], e atribuída a características específicas destes contaminantes. No presente trabalho, é provável que a menor cinética inicial de mineralização esteja relacionada à formação de produtos intermediários de reação. A ERI apresenta uma molécula bastante grande (peso molecular de 733,9 [50]), o que dificulta a sua quebra. Em um primeiro momento, os fótons e HO^{*} reagem com a ERI, gerando produtos de degradação menores. Esses produtos menores são mais facilmente degradados e passam a ser transformados a CO₂, o que se reflete em um aumento da cinética de mineralização.

A Tabela 8 apresenta, para as diferentes condições de ensaio, as constantes cinéticas (calculadas a partir dos gráficos da Figura 21 e da Equação (24), p. 46) e a energia elétrica por ordem de magnitude (calculada com base na Equação (25), p. 46). As constantes que incluíam apenas dois pontos não foram calculadas (NC).

Para os ensaios de FH e FEO com menor fluxo fotônico ($0,63 \times 10^{-4}$ mol/m²s) e de OE (Figura 21 B) observou-se apenas uma constante cinética baixa ($k_1 \leq 0,004$ min⁻¹, Tabela 8). Nos três casos, o baixo fluxo fotônico e/ou a baixa produção de HO^{*} levaram a uma baixa geração de intermediários de reação que seriam mineralizados, não resultando no aumento de cinética observado para outras condições. Além disso,

os processos fotoassistidos apresentaram o mais alto consumo energético (E_{EO1} , Tabela 8), devido à utilização de lâmpada e à baixa mineralização.

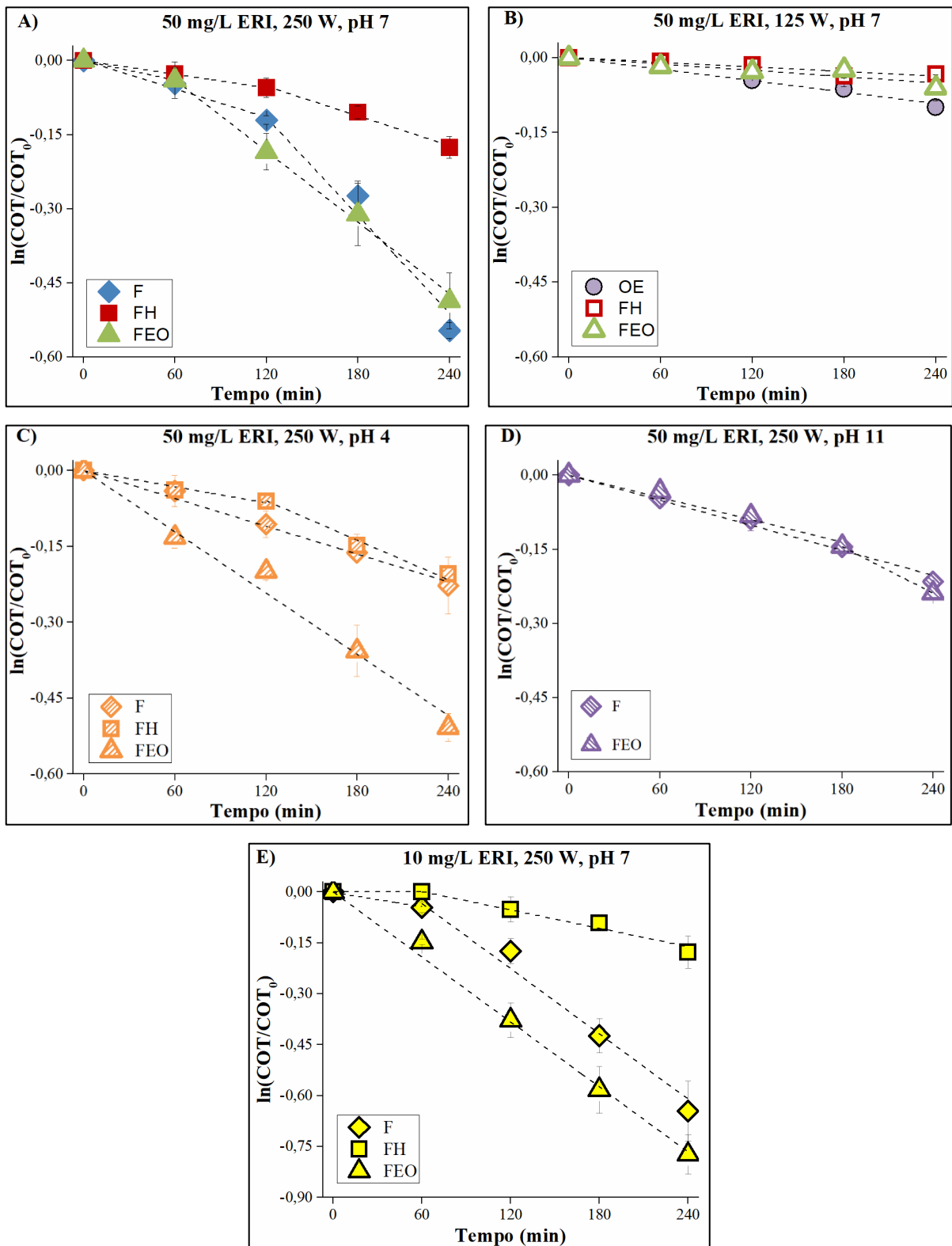


Figura 21 - Cinética de mineralização para os processos de OE, F, FH e FEO para as diferentes condições de ensaio. O ensaio de F com a lâmpada de menor fluxo fotônico (125 W) e o ensaio de FH com pH 11 não são apresentados pois não obtiveram mineralização. Note-se a escala menor no gráfico E (10 mg/L de ERI).

Tabela 8 – Influência dos processos oxidativos e das condições de processo na constante cinética e no consumo de energia elétrica. NC = não calculado.

Experimento	k_1 (min ⁻¹)	E_{EO1} (10 ³ kWh/m ³ /ordem)	k_2 (min ⁻¹)	E_{EO2} (10 ³ kWh/m ³ /ordem)
FH, 125W 50 mg/L, pH 7	0,0002± 0,0001	8,0	-	-
FEO, 125W 50 mg/L, pH 7	0,0002± 0,0001	7,8	-	-
OE 50 mg/L, pH 7	0,0004± 0,0000	0,9	-	-
F, 250W 50 mg/L, pH 7	0,0010± 0,0001	2,5	0,0033± 0,0002	0,7
FH, 250W 50 mg/L, pH 7	0,0005± 0,0002	5,1	0,0010± 0,0002	2,5
FEO, 250W 50 mg/L, pH 7	NC	NC	0,0024± 0,0004	1,2
F, 250W 50 mg/L, pH 4	0,0009± 0,0002	2,6	-	-
FH, 250W 50 mg/L, pH 4	0,0006± 0,0001	4,4	0,0013± 0,0001	1,9
FEO, 250W 50 mg/L, pH 4	-	-	0,0020± 0,0001	1,4
F, 250W 50 mg/L, pH 11	0,0009± 0,0001	2,8	-	-
FEO, 250W 50 mg/L, pH 11	0,0008± 0,0001	3,7	NC	NC
F, 250W 10 mg/L, pH 7	NC	NC	0,0032± 0,0005	0,8
FH, 250W 10 mg/L, pH 7	NC	NC	0,0009± 0,0001	2,7
FEO, 250W 10 mg/L, pH 7	-	-	0,0032± 0,0003	0,9

Já para os ensaios com maior fluxo fotônico ($1,47 \times 10^{-4}$ mol/m²s, Figura 21 A), observou-se o aumento da cinética com o tempo de tratamento, indicando a formação de produtos de reação, que foram posteriormente mineralizados. O aumento da cinética ocorreu na segunda hora de ensaio para os processos de F e FH, mas já na primeira hora no processo de FEO, sugerindo a ocorrência de efeitos sinérgicos. Ainda, observa-se que o consumo energético após atingida a segunda constante cinética (E_{EO2} , Tabela 8) foi duas vezes menor na FEO do que na FH, indicando que a maior mineralização na FEO compensa a energia consumida pela fonte de corrente

elétrica. Por outro lado, a F apresentou o maior valor de k_2 e menor valor de E_{EO_2} , que podem estar relacionados à maior penetração de fótons no seio da solução e à não utilização da fonte de corrente elétrica, quando comparada à FEO.

Ao considerarem-se as diferentes condições de pH, não se observou o aumento da cinética para a F em pH ácido e básico (Figura 21 C e D). Devido à formação de espécies oxidantes de menor potencial de oxidação em pH básico e à especiação da ERI em pH ácido (seção 5.2.1.3, p. 54), provavelmente foram produzidos menos intermediários de reação que pudessem ser mineralizados. Já para a FH e a FEO, o pH 4 resultou em valores de k_2 próximos aos do pH 7 (Tabela 8). Isso poderia ser explicado pela formação de produtos de reação negativamente carregados, que são atraídos para os catalisadores e então mineralizados (seção 5.2.1.3, p. 54).

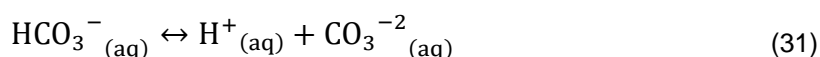
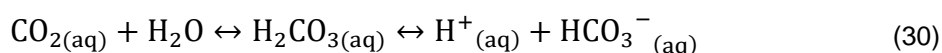
Finalmente, apesar de apresentarem semelhante remoção de COT ao final do tempo de tratamento para F e FH (Figura 20), as duas concentrações diferiram em relação à cinética. A concentração de 10 mg/L apresentou aumento da constante cinética já na primeira hora dos ensaios (Figura 21 E). Além disso, essa concentração não apresentou uma etapa de baixa constante cinética no início da FEO, o que pode ser atribuído à menor competição entre a ERI e os produtos de reação por sítios ativos do catalisador e pelo HO^\bullet .

Em vistas dos resultados apresentados até aqui para remoção de COT, para a cinética e para o consumo energético, as melhores condições foram a F e a FEO com maior fluxo fotônico, em pH 7 e com a menor concentração. No entanto, apesar de a FEO apresentar efeitos sinérgicos que permitem atingir k_2 mais rapidamente, a F não emprega uma fonte de corrente elétrica, resultando em uma operação mais simples e em um menor consumo energético (E_{EO_2} , Experimento 250 W, 50 mg/L, pH7, na Tabela 8). Assim, a F poderia ser o processo mais indicado para mineralização da ERI.

5.2.1.6 Análises de pH

A Figura 22 mostra a variação do pH durante a mineralização da ERI, utilizando distintos processos oxidativos e condições experimentais. Observa-se que, para vários ensaios, ocorreu diminuição do pH, que poderia apresentar três explicações [116]. Primeiro, durante os processos de FH e FEO, a geração do HO^\bullet leva à liberação

de H^+ (Equação (10)) e ao consumo de OH^- (Equação (11)). Segundo, como sugerido para a degradação fotolítica, fotocatalítica e/ou fotoeletrocatalítica de outros compostos [120,134], incluindo antibióticos [135], podem estar sendo gerados ácidos orgânicos de cadeia curta como produtos intermediários de reação. Essa hipótese é reforçada pela identificação de ácidos carboxílicos de cadeia curta na degradação da ERI em água deionizada (pH 3) por fotoeletro-Fenton, um outro processo oxidativo avançado [77]. Por fim, a liberação de CO_2 devido à mineralização da ERI poderia contribuir para a acidificação, já que esse gás pode formar ácido carbônico em solução e dissociar-se, conforme as Equações (30) e (31).



Para o processo de OE e para os ensaios de F e FH com baixo fluxo fotônico, o pH se manteve próximo à neutralidade (Figura 22 A) devido à menor mineralização do contaminante e, provavelmente, menor produção de ácidos orgânicos. Por sua vez, a estabilidade do pH para os ensaios com pH inicial 4 (Figura 22 B) pode ser devida ao fato de ácidos orgânicos e o ácido carbônico serem relativamente fracos, não contribuindo para a diminuição do pH de uma solução que já é ácida.

Para a FEO com baixo fluxo fotônico, houve aumento do pH na primeira hora de ensaio (Figura 22 A). Silva et al. [106] indicaram que diferentes rotas de degradação podem ocorrer durante a FEO com diferentes fluxos fotônicos. Nesse sentido, um excesso de OH^- poderia ocorrer se a matéria orgânica tiver sido oxidada diretamente na lacuna (h^+) (Equação (9)) e a geração de HO^* tiver se dado predominantemente pela via de reação com o oxigênio (Equações (12) a (15)) [136].

Por fim, a solução de 10 mg/L de ERI apresentou uma diminuição do pH na primeira hora de FEO, seguida de um aumento (Figura 22 C). É possível que a maior degradação dos produtos ácidos ao longo do ensaio leve ao aumento de pH. Um comportamento semelhante foi observado para a fotocatalise do antibiótico oxacilina em suspensão de TiO_2 [135], em que o pH inicialmente diminui de 6,0 para aproximadamente 3,5-4,0, aumentando para cerca de 5,0 com o prosseguimento da reação.

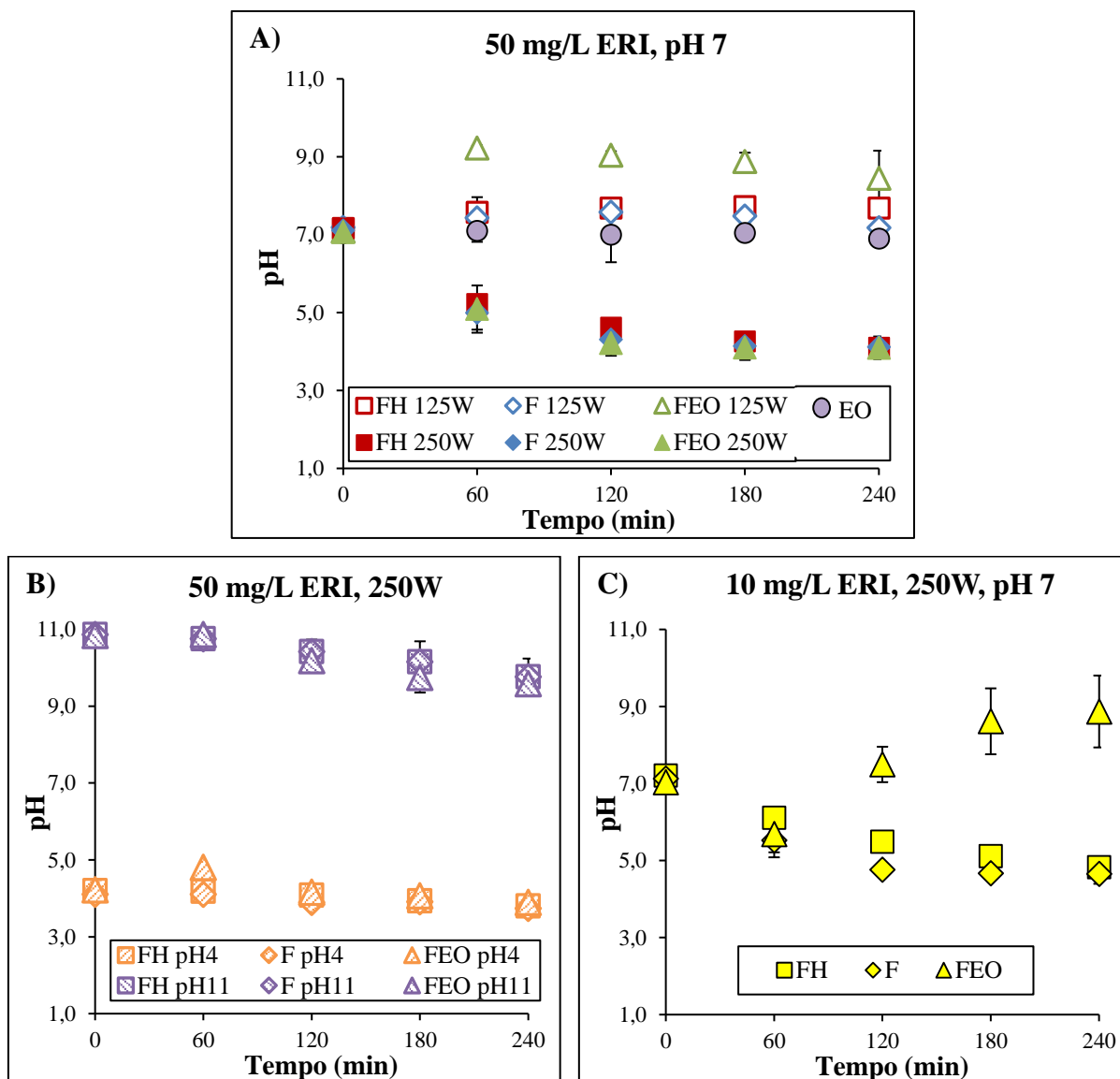


Figura 22 – Variação do pH durante a mineralização da ERI, utilizando distintos processos oxidativos, para diferentes fluxos de fótons ($0,63 \times 10^{-4}$ mol/m²s (125 W) e $1,47 \times 10^{-4}$ mol/m²s (250 W)) (A); condições de pH inicial (B); e concentração de ERI (C).

5.2.2 Ensaios em matrizes complexas

Para estudo do efeito da matriz sobre a mineralização de soluções contendo ERI, foram selecionados os processos de F e FEO, já que esses processos apresentaram maior mineralização nos ensaios com ERI em água deionizada. A concentração de 50 mg/L foi utilizada pois a concentração de 10 mg/L equivaleria a apenas cerca de 30% do COT da solução, dificultando a avaliação da mineralização.

Nesta seção apresenta-se a caracterização do EFD e compara-se a mineralização nas matrizes sintéticas contendo ERI (AD+ERI e AH+ERI) e na matriz real adicionada de ERI (EFD+ERI). Em seguida, apresentam-se os resultados das

análises de pH e, por fim, os resultados de cromatografia iônica e de toxicidade para os ensaios com EFD+ERI.

5.2.2.1 Caracterização da matriz real

A Tabela 9 apresenta os resultados da caracterização do EFD. Observa-se que o pH está próximo à neutralidade, o que facilita a utilização do pH escolhido para os ensaios de mineralização ($7 \pm 0,2$). Além disso, observa-se a ocorrência de MOD (14 mg/L de COT), bem como a presença de diversos íons. Nos ensaios com as matrizes AD+ERI e AH+ERI, foi necessária a utilização de um eletrólito suporte nos ensaios de FEO para aumentar a condutividade da solução. O EFD, por outro lado, já apresenta condutividade (1903 $\mu\text{S/cm}$), devido aos diferentes íons presentes. Assim, foram realizados dois diferentes ensaios de FEO, um sem o eletrólito e um com a adição de Na_2SO_4 para possibilitar a comparação direta com as outras matrizes.

Tabela 9 - Caracterização do EFD.

Parâmetro (unidade)	EFD
pH	7,7
Carbono orgânico total – COT (mg/L)	14,0
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	1903
Amônio – N-NH_4^+ (mg/L)	35,0
Nitrito – N-NO_2^- (mg/L)	13,7
Nitrato – N-NO_3^- (mg/L)	24,1
Sulfato – SO_4^{2-} (mg/L)	51,5
Cloreto – Cl^- (mg/L)	41,9
Fosfato – PO_4^{3-} (mg/L)	26,7
Fluoreto – F^- (mg/L)	0,6
Cálcio – Ca^{2+} (mg/L)	59,1
Magnésio – Mg^{2+} (mg/L)	11,0
Potássio – K^+ (mg/L)	17,2
Sódio – Na^+ (mg/L)	64,6

5.2.2.2 Efeito do tipo de matriz

A matriz pode ter um impacto importante na performance dos processos baseados em irradiação UV. Componentes como MOD e íons podem absorver fótons, competir pelo radical HO^{*} ou por sítios ativos do catalisador ou interagir com os contaminantes de interesse, diminuindo ou aumentando a taxa de degradação e de mineralização [93,97,135,137]. A Figura 23 A e B mostra a mineralização para as matrizes sintéticas AD+ERI e AH+ERI e para a matriz real EFD+ERI (50 mg/L de ERI) quando submetidas aos processos de F e FEO com o fluxo fotônico de $1,47 \times 10^{-4}$ mol/m²s (lâmpada de 250 W) e com pH inicial 7.

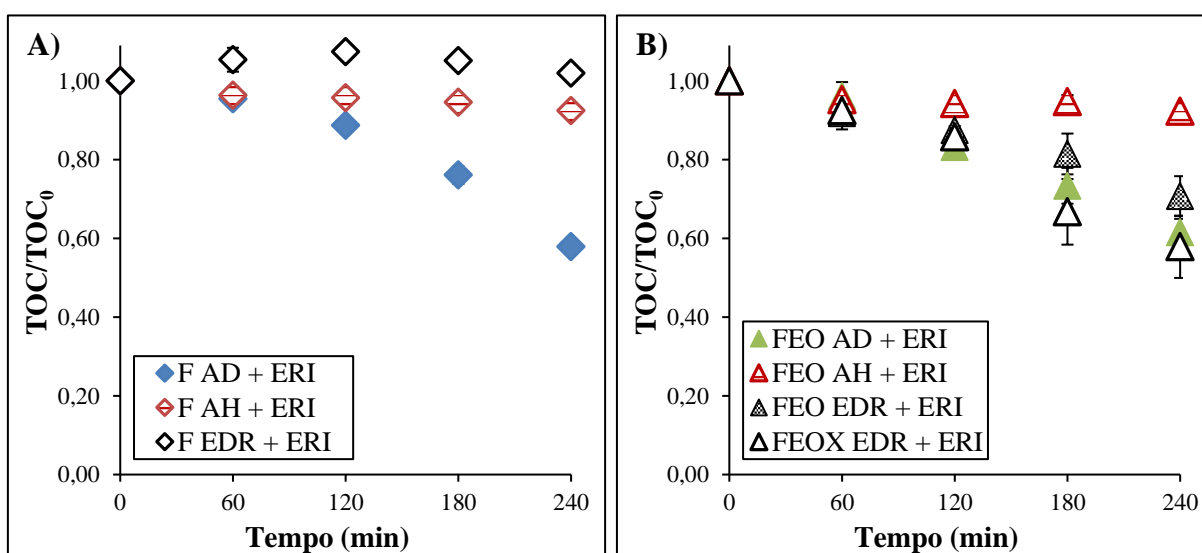


Figura 23 – Mineralização da matéria orgânica constituinte das matrizes AD+ERI, AH+ERI e EFD+ERI (50 mg ERI/L), com os processos de F (A) e FEO (B). FEO indica o processo com o eletrólito suporte e FEOX, o processo sem ele.

Ao final de 240 min de ensaio, o processo de F (Figura 23 A) não resultou em mineralização quando aplicado na matriz EFD+ERI e obteve $8 \pm 1\%$ de mineralização para a matriz AH+ERI, uma diminuição significativa em comparação com o resultado obtido para a matriz AD+ERI ($42 \pm 1\%$). Essa diminuição na mineralização pode ser atribuída à grande absorção de fótons pelo AH e pelos componentes do EFD (Figura 16, p. 49), que pode estar relacionada à fototransformação do AH, com pouca mineralização, e da MOD e compostos inorgânicos no EFD, sem levar à mineralização.

Por sua vez, quando o processo de FEO foi utilizado, foi observada uma mineralização de $8 \pm 0,2\%$, $29 \pm 5\%$ e $42 \pm 8\%$ para as matrizes de AH+ERI e EFD+ERI com ou sem eletrólito suporte, respectivamente (Figura 23 B). A diminuição de

mineralização para a matriz AH+ERI ($8\pm 0,2\%$) comparada a AD+ERI ($38\pm 3\%$) pode ser explicada pela absorção de fótons pelo AH (Figura 16, p. 49), diminuindo o fluxo fotônico que chega ao catalisador e, assim, a geração de HO^\bullet .

Por outro lado, a atenuação do fluxo fotônico na matriz EFD+ERI comparada à matriz AD+ERI (Figura 16, p. 49) não afetou significativamente a mineralização, conforme teste ANOVA realizado no *software Past* (valor p acima de 0,05, Tabela 10). Em primeiro lugar, EFD+ERI apresentou menor absorção de fótons do que AH+ERI, permitindo que mais fótons chegassem ao catalisador, e assim, levando a uma maior geração de HO^\bullet . Além disso, a atenuação do fluxo fotônico pode ter sido compensada pela OE, que além de gerar HO^\bullet , pode gerar espécies como radicais sulfato e espécies oxidantes de cloro (vide seção 5.2.2.4, p. 69) a partir dos componentes da matriz real. Ainda, é interessante notar na Tabela 10 que a diferença de mineralização na presença (FEO) ou ausência (FEOX) de eletrólito suporte não foi significativa.

Tabela 10 – Resultados da análise estatística para a mineralização ao final dos ensaios com matriz AD+ERI e EFD+ERI com e sem o eletrólito suporte (FEO e FEOX, respectivamente). Valores de p segundo o método *Tukey's pairwise*, Copenhaver-Holland 1988, do *software Past* (versão 3.21).

Ensaio	p
FEO AD+ERI e FEOX EFD+ERI	0,6752
FEO AD+ERI e FEO EFD+ERI	0,2572
FEO EFD+ERI e FEOX EFD+ERI	0,1321

Assim, apesar de a F apresentar um bom desempenho quanto à mineralização e um menor consumo energético do que a FEO para a matriz AD+ERI (seção 5.2.1.5, p. 59) o processo não seria recomendado para a mineralização na matriz real, tendo em vista os impactos da MOD e dos íons inorgânicos sobre o processo. Por outro lado, a FEO apresenta-se como uma alternativa melhor para o tratamento da matriz EFD+ERI, já que se mostra capaz de sobrepor as limitações da F, devido aos efeitos sinérgicos que apresenta.

5.2.2.3 Análises de pH

A Figura 24 A e B apresenta o pH das matrizes AD+ERI, AH+ERI e EFD+ERI ao longo dos processos de F e FEO. Para o processo de F aplicado à matriz EFD+ERI (Figura 24 A), o pH se manteve estável com o tempo. Esse resultado é condizente

com a ausência de mineralização (Figura 23 A, p. 66), não produzindo CO_2 , e com uma insuficiente degradação da MOD, não gerando ácidos orgânicos de cadeia curta que possam causar mudanças no pH. Por outro lado, quando o processo de F foi aplicado às matrizes AH+ERI ou AD+ERI houve uma diminuição nos valores de pH. Nesse caso, houve liberação de CO_2 , devido à mineralização, e possivelmente produção de ácidos orgânicos como produtos de degradação da ERI e do AH, como discutido anteriormente (seção 5.2.1.6, p. 62).

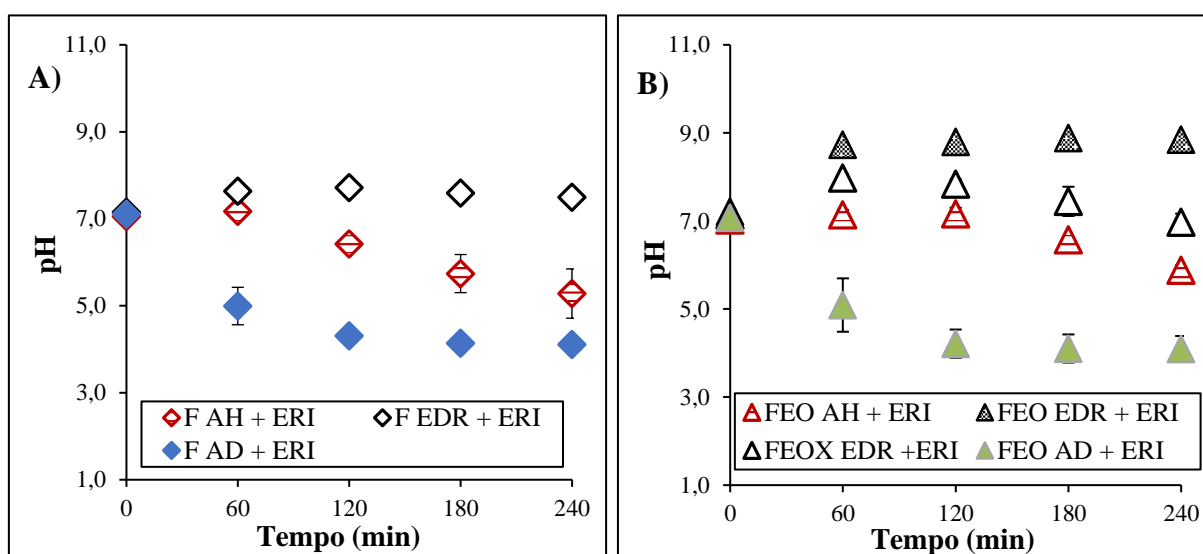


Figura 24 – Resultados das análises de pH para os ensaios de F (A) e FEO (B) para as matrizes AD+ERI, AH+ERI e EFD+ERI. FEO indica o processo com o eletrólito suporte e FEOX o processo sem ele.

O mesmo ocorreu para o processo de FEO aplicado à matriz AD+ERI (Figura 24 B). Para a matriz AH+ERI, o pH se manteve constante no início do processo de FEO, diminuindo a partir de 120 min, quando a MOD em solução possivelmente foi suficientemente degradada para resultar em ácidos orgânicos de cadeia curta, levando à diminuição do pH. Já para a matriz EFD+ERI houve um aumento de pH no início do processo com eletrólito suporte, semelhante ao que ocorreu para a FEO da matriz AD+ERI, quanto utilizado menor fluxo fotônico (Figura 22 A, p. 64). Como já discutido anteriormente (seção 5.2.1.6, p. 62), esse resultado poderia ser explicado por uma rota de reação baseado na oxidação da MOD diretamente na lacuna (h^+). Por fim, quando o eletrólito não foi utilizado na FEO da matriz EFD+ERI, o aumento inicial de pH foi seguido por uma acidificação, que poderia ser atribuída à formação de diferentes produtos de reação, devido a diferentes vias de reação ou a uma maior degradação, com formação de produtos ácidos.

5.2.2.4 Análises de íons (matriz real)

A Figura 25 mostra as concentrações de íons cloreto e sulfato para os ensaios de F, FEO e FEOX com a matriz EFD+ERI. Observa-se que, para o processo de F, a concentração de íons cloreto e sulfato se manteve constante ao longo do tempo de tratamento, indicando que esses íons não sofrem fototransformação.

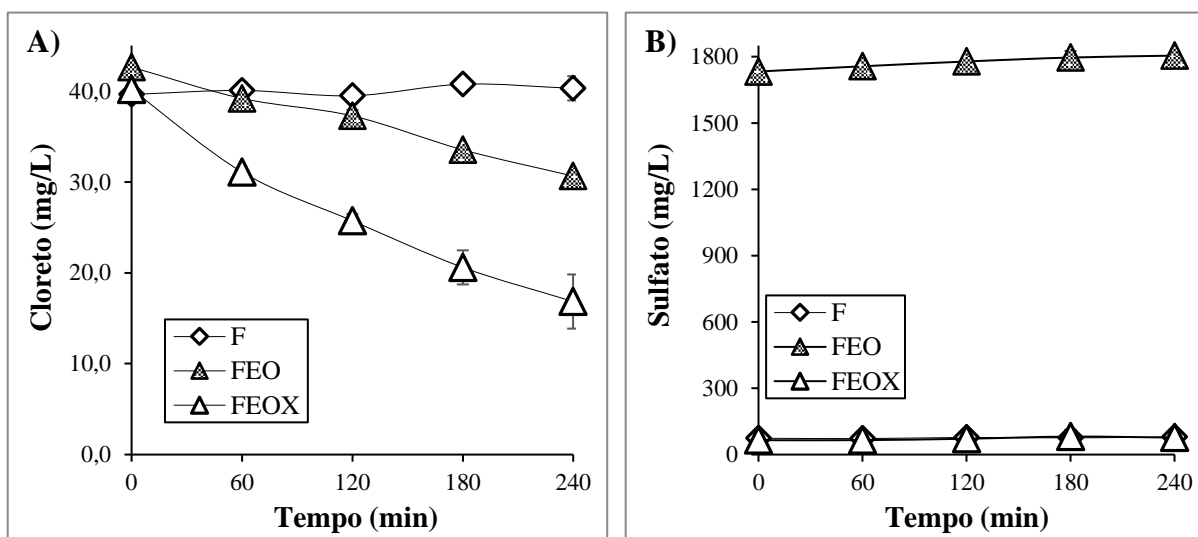
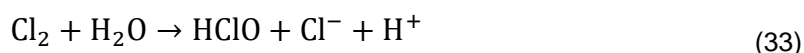


Figura 25 – Concentração dos íons A) cloreto e B) sulfato com o tempo de tratamento para os ensaios de F e FEO com a matriz EFD+ERI. FEO indica o processo com o eletrólito suporte e FEOX, o processo sem ele.

Por outro lado, nos ensaios de FEO e FEOX, a concentração dos íons cloreto diminuiu com o tempo. Esse resultado pode ser explicado pelo catalisador utilizado ($\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$) e pela corrente elétrica externa aplicada, fazendo com que esse material atue como ânodo. Diversos estudos têm utilizado preferencialmente ânodos dimensionalmente estáveis, como o $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$, para a produção de espécies de cloro ativo para a degradação de contaminantes orgânicos, e os íons cloreto presentes no EFD podem estar sendo transformados a espécies de cloro como Cl_2 (Equação (32)), HClO (Equação (34)) e ClO^- (Equação (33)) [138,139]. Depois de eletrogeradas, essas espécies oxidantes podem agir na oxidação do amônio [140] e compostos orgânicos [75], como a ERI e a MOD presente no EFD.



Observa-se ainda, na Figura 25 A, que o processo de FEO operado na presença do eletrólito suporte (FEO) resultou em uma menor diminuição de íons cloreto do que na sua ausência (FEOX), o que pode ser explicado pela competição do SO_4^{2-} com o Cl^- por sítios ativos do catalisador (ânodo). Isso indica que, quando o Na_2SO_4 não é utilizado, o cloro é possivelmente mais importante para a rota de reação de degradação e mineralização.

Apesar de utilizarem concentrações na faixa de ng/L ou $\mu\text{g/L}$, estudos com águas [67,69] e esgoto secundário [68] indicam a capacidade do cloro livre de oxidar o metabólito ERI- H_2O . No entanto, esses estudos avaliaram apenas a diminuição da concentração do contaminante, e não a mineralização ou a formação de potenciais subprodutos. Como existe a preocupação de que produtos da reação de antibióticos com cloro sejam mais prejudiciais [68], é necessário, em trabalhos futuros, investigar a mineralização da ERI por meio de cloração, bem como a possível formação de subprodutos e sua toxicidade.

O íon sulfato também pode ter um papel importante em sistemas de FEO, já que pode ser transformado a radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) [141], como observado na Equação (35). O $\text{SO}_4^{\cdot-}$ é um agente oxidante forte e pode, como o HO^{\cdot} , oxidar compostos orgânicos. Ao reagir com esses compostos, esse radical é reduzido novamente a SO_4^{2-} , podendo ser novamente convertido a radical no ânodo [142]. Assim, o fato da concentração do íon SO_4^{2-} continuar relativamente constante ao longo dos experimentos de FEO (Figura 25 B) não impede que ele tenha participado das reações, em especial considerando sua alta concentração quando o eletrólito suporte foi utilizado.



As concentrações de nitrato, nitrito e amônio também apresentaram comportamentos diferentes ao longo dos ensaios de F, de FEO (com eletrólito suporte) e de FEOX (sem eletrólito suporte) (Figura 26 A, B e C).

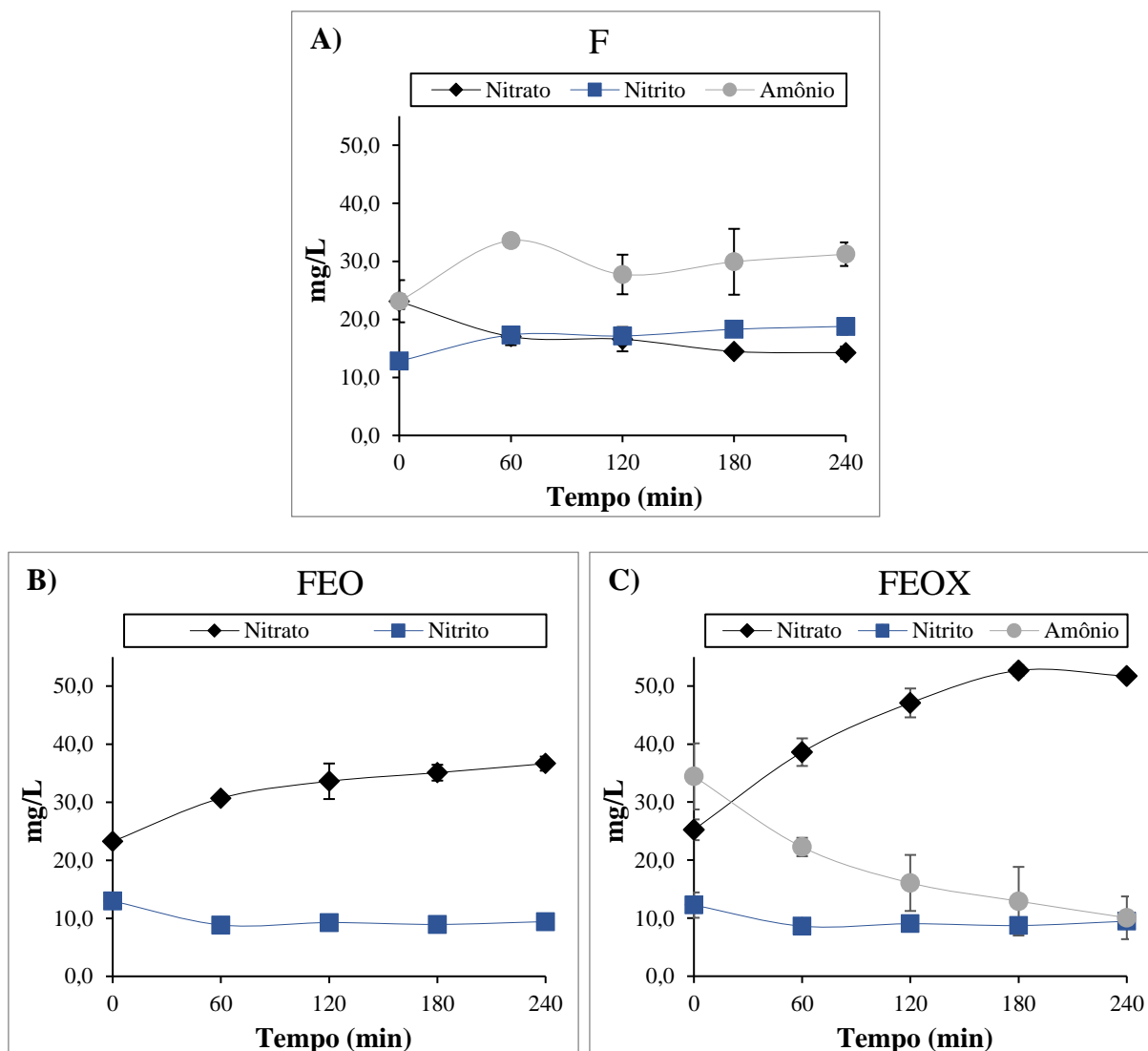


Figura 26 – Evolução dos íons nitrato, nitrito e amônio para os ensaios de F (A), FEO com eletrólito suporte (B) e FEOX, sem eletrólito suporte (C).

Para a F, a concentração de nitrato diminuiu e a concentração de nitrito aumentou, enquanto a concentração de amônio se manteve praticamente constante. Apesar de a F do nitrato ser um processo complexo, ela pode, em certos casos, ser resumida pela reação geral apresentada na Equação (36) [143], que é condizente com o aumento da concentração de nitrito e diminuição da concentração de nitrato observada. A absorção de fótons pelos íons inorgânicos pode ter contribuído para a menor fototransformação da matéria orgânica, resultando na baixa mineralização observada para o processo de F com a matriz EFD+ERI (Figura 23 A, p. 66).



Nos ensaios de FEO (com ou sem o eletrólito suporte) a concentração de nitrito diminuiu, enquanto a concentração de nitrato aumentou. Como observado nas três primeiras horas do ensaio sem eletrólito suporte (FEOX, Figura 26 C), o aumento da concentração de nitrato parece ser devido à oxidação do íon amônio. No ensaio com Na₂SO₄ (FEO, Figura 26 B), o íon amônio provavelmente também estava presente e foi oxidado a nitrato, ainda que em menor grau, devido às diferentes rotas de reação. No entanto, o amônio não pôde ser detectado, provavelmente devido ao sódio adicionado, já que os dois cátions eluem muito próximos na coluna de troca catiônica utilizada no presente trabalho [107].

É interessante notar que o Cl⁻ e o SO₄²⁻ podem reagir com o HO[•], de acordo com as Equações (37) e (38) [130]. Da mesma forma, o nitrito e o amônio podem ser oxidados por reação com o HO[•] [143,144] e agir como sequestradores do radical, diminuindo a mineralização dos compostos orgânicos. No entanto, esse papel parece não ocorrer ou ser compensado por outros fatores nas condições experimentais utilizadas, considerando que não houve diferença significativa de mineralização entre as matrizes AD+ERI e EFD+ERI durante a FEO.



5.2.2.5 Análise de toxicidade

Os processos oxidativos empregados no presente trabalho visam a degradação e mineralização dos contaminantes. No entanto, há a possibilidade de formação de produtos de reação tóxicos, quando não ocorre total mineralização. Ainda, há a preocupação quanto a subprodutos clorados, considerando a possível participação do Cl₂ na oxidação da MOD e da ERI durante a FEO, em especial quando não foi utilizado o eletrólito suporte (FEOX). Assim, foram realizados ensaios de toxicidade quanto ao crescimento radicular de cebolas (*Allium cepa*) com as soluções iniciais e finais dos ensaios com EFD+ERI. Esse organismo é frequentemente utilizado também para a análise de genotoxicidade, mas essa análise não foi feita no presente trabalho.

A Tabela 11 apresenta o crescimento radicular para as amostras e para o grupo controle (água), bem como os valores de p para a comparação de cada amostra com

o grupo controle, segundo o método *Tukey's pairwise*, Copenhaver-Holland 1988, do *software Past*.

Tabela 11 – Crescimento radicular após exposição das cebolas ao grupo controle e às soluções iniciais e finais dos diferentes processos aplicados ao EFD+ERI.

Amostra	Crescimento radicular (cm)	p
Controle	2,9±0,3	-
EFD+ERI	3,1±0,4	1,00
EFD+ERI+Na ₂ SO ₄	2,8±0,5	1,00
F	2,7±0,9	1,00
FEO	2,2±0,8	0,41
FEOX	2,2±0,5	0,40

Conforme observado, os valores de p foram maiores que 0,05, indicando que não houve alteração significativa no crescimento radicular entre as amostras e o controle. Além disso, as amostras iniciais também não apresentaram diferença significativa entre si ($p = 1,00$, pelo mesmo método), indicando que a adição de 2 g/L de Na₂SO₄ não representou toxicidade. No entanto, é importante ressaltar que, ainda que não apresentem toxicidade para as cebolas, as amostras iniciais são provavelmente tóxicas para organismos como bactérias, já que a ERI é um antibiótico.

Para as amostras finais, a não diminuição do crescimento radicular indica que não foram produzidos subprodutos tóxicos para a cebola. É interessante notar que mesmo para FEOX, em que a rota de degradação foi potencialmente relacionada à reação com Cl₂ formado eletroquimicamente, não foi identificada toxicidade. No entanto, considerando que, mesmo quando não é identificada toxicidade em relação ao crescimento radicular, pode ocorrer genotoxicidade, e que organismos de diferentes espécies podem apresentar uma sensibilidade diferente [103], recomenda-se realizar estudos futuros de genotoxicidade em cebola e toxicidade em outros organismos, como a *Lactuca sativa* (alface). Além disso, é importante que se realizem testes da atividade antibiótica, comparando as amostras iniciais e finais.

5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar da importância de avaliar a mineralização quando se aplicam métodos de tratamento de efluentes baseados em oxidação, muitos trabalhos da literatura avaliam apenas a redução da concentração da ERI, o que limita a comparação com os resultados obtidos no presente trabalho. Alguns estudos apresentam dados sobre mineralização, mas analisam efluentes complexos nos quais a ERI não representa uma parcela significativa do COT. Assim, comparam-se nesta seção apenas três outros estudos da literatura com o processo que obteve melhor resultado no presente trabalho (FEO).

Gonçalves et al. [145] analisaram a ozonização catalítica com óxido de cério disperso em carvão ativado e nanotubos de carbono de 700 mL de solução contendo 50 mg/L de ERI, em pH de aproximadamente 6,5. O melhor resultado obtido pelos autores foi de 42% de redução do COT após 300 min de reação, utilizando o catalisador com nanotubos de carbono. No presente trabalho, o processo de FEO em pH 7 com o maior fluxo fotônico obteve redução semelhante ($38\pm 3\%$) em um tempo menor de tratamento (240 min), para a solução de 50 mg/L de ERI em água deionizada. Além disso, a FEO aqui estudada apresenta a vantagem de não requerer a recuperação do catalisador, nem a produção de ozônio, que demanda equipamentos específicos.

Pérez et al. [77] estudaram a degradação da ERI em uma planta de fotoeletro-Fenton solar, utilizando 10 L de solução contendo 7 g/L de Na_2SO_4 em pH 3. Para uma concentração de 165 mg/L de ERI, 28 mg/L de Fe^{2+} e densidade de corrente de $0,16 \text{ mA/cm}^2$, os autores atingiram 69% de mineralização após 300 min de tratamento. Esse estudo apresentou uma maior mineralização, ainda que em um tempo maior, e a vantagem de utilizar radiação solar como fonte de radiação UV, em comparação com o presente trabalho. No entanto, o sistema requer a adição de reagentes como o Fe^{2+} e maiores quantidades de eletrólito, além de ser necessário diminuir o pH antes do início dos experimentos.

Xekoukoulotakis et al. [96] analisaram a degradação fotocatalítica de ERI em suspensões de TiO_2 utilizando lâmpadas UV-A. Para 350 mL de solução contendo 10 mg/L de ERI e 250mg/L de catalisador, os autores obtiveram redução de 90% do COT após 90 min de tratamento, para o melhor catalisador estudado (Degussa P25). Esse valor é superior aos $54\pm 3\%$ de mineralização obtidos no presente estudo ao final de

240 min de tratamento para a FEO da solução de 10 mg/L de ERI. No entanto, vale notar que o volume tratado pelos autores é menor, e que o tratamento por fotocatalise com suspensões de catalisadores requer uma etapa posterior de recuperação do catalisador.

Comparada com outros métodos da literatura, a FEO apresenta vantagens quanto à menor adição de reagentes e à não necessidade de recuperação do catalisador. Assim, esse processo pode, dependendo das prioridades de cada tratamento, ser uma tecnologia interessante para a mineralização de ERI.

6 CONCLUSÕES

Na presente dissertação foi avaliada a aplicação de processos baseados em irradiação UV (F, FH e FEO) na mineralização de matrizes contendo o antibiótico ERI, bem como a contribuição da EO para o processo de FEO. Concluiu-se que o processo de FEO leva a efeitos sinérgicos devido à combinação da OE com a FH, superando as limitações apresentadas pela FH, em especial a presença de recombinação do par e^-/h^+ .

Para os processos de F, FH e FEO, a aplicação de um fluxo fotônico baixo ($0,63 \times 10^{-4}$ mol/m²s, 125 W) revelou-se inefetiva para a mineralização da ERI. Por outro lado, o fluxo mais alto ($1,47 \times 10^{-4}$ mol/m²s, 250 W), favoreceu a F, bem como a formação de pares e^-/h^+ , resultando em maior produção de HO[•] e maior mineralização.

Quanto ao pH inicial, observou-se que seus efeitos sobre a especiação da ERI, do catalisador e das espécies oxidantes afetaram a mineralização para os diferentes processos. O melhor resultado de mineralização para o processo de F foi em pH neutro, enquanto, para os processos de FH e FEO, o pH 4 e o pH 7 obtiveram maior mineralização, quando comparados ao pH 11. O bom desempenho dos processos em pH neutro é interessante para sua aplicação em efluentes secundários reais, que geralmente têm pH próximo à neutralidade.

Por sua vez, a concentração inicial de ERI (10 mg/L ou 50 mg/L) não afetou a porcentagem final de mineralização para os processos de F ou FH, ainda que tenha tido impacto na constante cinética. A FEO apresentou maior mineralização para a menor concentração, o que indica que ela poderia ser aplicada também a efluentes menos concentrados.

O estudo da cinética de mineralização da ERI em água deionizada para as diferentes condições parece indicar que a mineralização ocorre por meio da formação de produtos intermediários, que são posteriormente mineralizados. Assim, a cinética de mineralização aumenta com o tempo de tratamento quando se utiliza o maior fluxo fotônico em pH neutro.

Por fim, ao analisar a utilização dos processos de F e FEO em matrizes complexas, concluiu-se que a F não poderia ser aplicada às matrizes AH+ERI e EFD+ERI, tendo em vista que a absorção de fótons pelos íons inorgânicos e MOD levou à falha do processo. Por outro lado, a FEO, com ou sem eletrólito suporte, levou

à mineralização da matriz EFD+ERI, sem apresentar diminuição significativa comparada à matriz AD+ERI.

Assim, frente aos resultados descritos nesta dissertação, conclui-se que a FEO se apresenta como a melhor alternativa, entre os processos estudados, para o tratamento de efluentes semelhantes à matriz EFD+ERI, sendo recomendado o uso de um pH inicial próximo ao neutro e do maior fluxo de fótons ($1,47 \times 10^{-4}$ mol/m²s, 250 W).

Também foi demonstrado que o crescimento radicular em cebolas não foi significativamente alterado devido à exposição às amostras finais dos ensaios com EFD+ERI. No entanto, antes de uma aplicação real do processo de FEO, faz-se necessário analisar a possível formação de produtos de reação com técnicas analíticas mais robustas, bem como a genotoxicidade para cebola e a toxicidade para outros organismos.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Análise das soluções após tratamento quanto à genotoxicidade em cebolas e toxicidade em outros organismos;
- Análise de produtos de reação;
- Análise das rotas de reação, através do uso de sequestradores de lacuna e HO[•];
- Estudo da densidade de corrente como um parâmetro operacional para otimização da FEO;
- Estudo da mineralização da ERI por meio de cloração.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] NORMAN (NETWORK OF REFERENCE LABORATORIES RESEARCH CENTRES AND RELATED ORGANISATIONS FOR MONITORING OF EMERGING ENVIRONMENTAL SUBSTANCE). **Glossary of Terms**. Disponível em: <<http://www.norman-network.net>>. Acesso em: 7 ago. 2017.

[2] USEPA OW/ORD (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OFFICE OF WATER AND OFFICE OF RESEARCH DEVELOPMENT). **White paper: aquatic life criteria for contaminants of emerging concern - Part I: general challenges and recommendations (Draft Document)**. [s.l: s.n.].

[3] DAUGHTON, C. G. Non-regulated water contaminants: Emerging research. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 24, n. 7–8, p. 711–732, 2004.

[4] SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, p. Article 15, 2014.

[5] USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Contaminants of emerging concern including pharmaceuticals and personal care products**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>>. Acesso em: 23 ago. 2017.

[6] BARBOSA, M. O. et al. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. **Water Research**, v. 94, p. 257–279, 2016.

[7] AFONSO-OLIVARES, C. et al. Analytical tools employed to determine pharmaceutical compounds in wastewaters after application of advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, 2016.

[8] EUROPEAN COMMISSION. Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council. **Official Journal of the European Union**, n. L 78, p. 40–42, 2015.

[9] USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ccl>>. Acesso em: 1 jan. 2017.

[10] DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n. 6, p. 907–938, 1999.

[11] RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

[12] MOMPÉLAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, v. 35, n. 5, p. 803–814, 2009.

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

[14] HUERTA, B.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. Pharmaceuticals in biota in the aquatic environment: analytical methods and environmental implications. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 404, n. 9, p. 2611–2624, 8 nov. 2012.

[15] SANTOS, L. H. M. L. M. et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 45–95, 2010.

[16] JELIC, A. et al. Occurrence and elimination of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment. In: GUAUSCH, H.; GINEBRED, A.; GEISZINGER, A. (Eds.). . **The**

handbook of environmental chemistry. [s.l.] Springer-Verlag, 2012. v. 19p. 1–23.

[17] SEGURA, P. A. et al. Review of the occurrence of anti-infectives in contaminated wastewaters and natural and drinking waters. **Environmental Health Perspectives**, v. 117, n. 5, p. 675–684, 2009.

[18] CALDWELL, D. J. et al. A risk based approach to manage active pharmaceutical ingredients in manufacturing effluent. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, p. 813–822, 2016.

[19] PEREIRA, L. A. et al. Ocorrência, comportamento e impactos ambientais provocados pela presença de antimicrobianos veterinários em solos. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 159–169, 2012.

[20] HIRSCH, R. et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of The Total Environment**, v. 225, p. 109–118, 1999.

[21] CHOW, L.; WALDRON, L.; GILLINGS, M. R. Potential impacts of aquatic pollutants: sub-clinical antibiotic concentrations induce genome changes and promote antibiotic resistance. **Frontiers in Microbiology**, v. 6, p. Article 803, 2015.

[22] KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2354–2366, 2009.

[23] THE REVIEW ON ANTIMICROBIAL RESISTANCE CHAIRED BY JIM O'NEIL. **Tackling drug-resistant infections globally: final report and recommendations**. [s.l.: s.n.].

[24] KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment: a review - Part I. **Chemosphere**, v. 75, p. 417–434, 2009.

[25] HE, K. et al. Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 106, p. 136–143, 2015.

[26] MONTEIRO, M. A. et al. Development and Validation of Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Methods for Determination of Beta-Lactams, Macrolides, Fluoroquinolones, Sulfonamides and Tetracyclines in Surface and Drinking Water from Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 04, p. 1–13, 2018.

[27] LOCATELLI, M. A. F. **Avaliação da presença de antibióticos e drogas ilícitas na bacia do Rio Atibaia**. 2011. 164 f. Universidade Estadual de Campinas. 2011.

[28] MCARDELL, C. S. et al. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley watershed, Switzerland. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 24, p. 5479–5486, 2003.

[29] PEREIRA, A. M. P. T. et al. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. **Environmental Research**, v. 136, p. 108–119, 2015.

[30] FAIRBAIRN, D. J. et al. Sources and transport of contaminants of emerging concern: a two-year study of occurrence and spatiotemporal variation in a mixed land use watershed. **Science of the Total Environment**, v. 551/552, p. 605–613, 2016.

[31] MIAO, X. S. et al. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 13, p. 3533–3541, 2004.

[32] WATKINSON, A. J. et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2711–2723, 2009.

[33] GAO, P. et al. Impacts of coexisting antibiotics, antibacterial residues, and heavy metals on the occurrence of erythromycin resistance genes in urban wastewater. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 99, p. 3971–3980, 2015.

- [34] JIANG, L. et al. Prevalence of antibiotic resistance genes and their relationship with antibiotics in the Huangpu River and the drinking water sources, Shanghai, China. **Science of the Total Environment**, v. 458/460, p. 267–272, 2013.
- [35] LI D, YANG M, HU J, REN L, ZHANG Y, L. K. Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 80–86, 2008.
- [36] LARSSON, D. G. J.; DE PEDRO, C.; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 751–755, 2007.
- [37] MARTINEZ, J. L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 2893–2902, 2009.
- [38] HUERTA, B. et al. Exploring the links between antibiotic occurrence, antibiotic resistance, and bacterial communities in water supply reservoirs. **Science of the Total Environment**, v. 456/457, p. 161–170, 2013.
- [39] WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Antimicrobial resistance: global report on surveillance 2014. Summary**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.who.int/drugresistance/documents/surveillancereport/en/>>.
- [40] WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Antimicrobial resistance: global report on surveillance 2014. Slide set**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.who.int/drugresistance/documents/surveillancereport/en/>>.
- [41] KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment: a review - Part II. **Chemosphere**, v. 75, p. 435–441, 2009.
- [42] KIM, S. et al. Transfer of antibiotic resistance plasmids in pure and activated sludge cultures in the presence of environmentally representative micro-contaminant concentrations. **Science of the Total Environment**, v. 468–469, p. 813–820, 2014.
- [43] GULLBERG, E. et al. Selection of resistant bacteria at very low antibiotic concentrations. **PLoS Pathogens**, v. 7, n. 7, p. e1002158, 2011.
- [44] ANDERSSON, D. I.; HUGHES, D. Evolution of antibiotic resistance at non-lethal drug concentrations. **Drug Resistance Updates**, v. 15, n. 3, p. 162–172, 2012.
- [45] BENGTTSSON-PALME, J.; LARSSON, D. G. J. Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: proposed limits for environmental regulation. **Environment International**, v. 86, p. 140–149, 2016.
- [46] MANAIA, C. M. et al. Antibiotic resistance in urban aquatic environments: can it be controlled? **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 100, p. 1543–1557, 2016.
- [47] KRISTIANSOON, E. et al. Pyrosequencing of antibiotic-contaminated river sediments reveals high levels of resistance and gene transfer elements. **PLoS ONE**, v. 6, n. 2, 2011.
- [48] GIGUÈRE, S. Macrolides, Azalides, and Ketolides. In: GIGUÈRE, S.; PRESCOTT, J. F.; DOWLING, P. M. (Eds.). . **Antimicrobial Therapy in Veterinary Medicine**. 5th. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2013. p. 211–231.
- [49] KAWASAKI, J. et al. Recovery of erythromycin by a liquid membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 112, p. 209–217, 1996.
- [50] SIGMA-ALDRICH. **Erythromycin product information**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Product_Information_Sheet/e6376pis.pdf>. Acesso em: 15 set. 2016.
- [51] U.S. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. **Erythromycin: MedlinePlus Drug Information**. Disponível em: <<https://medlineplus.gov/druginfo/meds/a682381.html>>. Acesso em: 10 mar. 2018.
- [52] GÖBEL, A. et al. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different

wastewater treatment technologies. **Science of the Total Environment**, v. 372, p. 361–371, 2007.

[53] FAN, C. et al. Influence of trace erythromycin and erythromycin-H₂O on carbon and nutrients removal and on resistance selection in sequencing batch reactors (SBRs). **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 1, p. 185–195, 2 nov. 2009.

[54] MAJER, J. In vitro induction of resistance to erythromycin by its metabolite. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 19, n. 4, p. 628–633, 1981.

[55] CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. **Outpatient antibiotic prescriptions — United States, 2015**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/antibiotic-use/community/pdfs/Annual-Report-2015.pdf>>.

[56] BRAUER, R. et al. Prevalence of antibiotic use: a comparison across various European health care data sources. **pharmacoepidemiology and drug safety**, v. 25, n. 1, p. 11–20, 2016.

[57] VOOGT, P. DE et al. **Development of an International Priority List of Pharmaceuticals Relevant for the Water Cycle**. Londres: [s.n.].

[58] LUO, Y. et al. 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.

[59] YANG, Y. et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 596–597, p. 303–320, 2017.

[60] PRASSE, C. et al. Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies. **Water Research**, v. 87, p. 237–270, 2015.

[61] GRANDCLÉMENT, C. et al. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. **Water Research**, v. 111, p. 297–317, 2017.

[62] FREIRE, R. S. et al. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000.

[63] JOSS, A. et al. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. **Water Research**, 2006.

[64] KARTHIKEYAN, K. G.; MEYER, M. T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. **Science of the Total Environment**, v. 361, n. 1, p. 196–207, 2006.

[65] MATAMOROS, V.; RODRÍGUEZ, Y.; ALBAIGÉS, J. A comparative assessment of intensive and extensive wastewater treatment technologies for removing emerging contaminants in small communities. **Water Research**, v. 88, p. 777–785, 2016.

[66] ADAMEK, E.; BARAN, W.; SOB CZAK, A. Photocatalytic degradation of veterinary antibiotics: Biodegradability and antimicrobial activity of intermediates. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, p. 1–9, 2016.

[67] CHAMBERLAIN, E.; ADAMS, C. Oxidation of sulfonamides, macrolides, and carbadox with free chlorine and monochloramine. **Water Research**, v. 40, n. 13, p. 2517–2526, 2006.

[68] LI, B.; ZHANG, T. Different removal behaviours of multiple trace antibiotics in municipal wastewater chlorination. **Water Research**, v. 47, n. 9, p. 2970–2982, 2013.

[69] WESTERHOFF, P. et al. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 17, p. 6649–6663, 2005.

[70] ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification

and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.

[71] WANG, J.; WANG, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 620–640, 2016.

[72] KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, p. 402–417, 2009.

[73] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671–698, 1993.

[74] TONG, L. et al. Photodegradation of azithromycin in various aqueous systems under simulated and natural solar radiation: Kinetics and identification of photoproducts. **Chemosphere**, v. 83, p. 340–348, 2011.

[75] MOREIRA, F. C. et al. Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 105, p. 251–263, 2016.

[76] DA SILVA, S. W. et al. Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 241–248, 2015.

[77] PÉREZ, T. et al. Solar photoelectro-Fenton flow plant modeling for the degradation of the antibiotic erythromycin in sulfate medium. **Electrochimica Acta**, v. 228, p. 45–56, 2017.

[78] ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.

[79] REXLAB (LABORATÓRIO DE EXPERIMENTAÇÃO REMOTA). **Material de apoio didático ao experimento Energia Solar em Elétrica: Experimentação Remota Móvel para Educação Básica: Conversão de Energia Solar em Energia Elétrica** (C. Heck, K. dos S. Coelho, Eds.) Araranguá, 2015.

[80] SURI, R. P. S. et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 665–673, 1993.

[81] SERPONE, N. et al. Light-driven advanced oxidation processes in the disposal of emerging pharmaceutical contaminants in aqueous media: A brief review. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 6, p. 18–33, 2017.

[82] FRONTISTIS, Z. et al. Electrochemical enhancement of solar photocatalysis: Degradation of endocrine disruptor bisphenol-A on Ti/TiO₂ films. **Water Research**, v. 45, n. 9, p. 2996–3004, 2011.

[83] JING, L. et al. Effects of surface-modification with Bi₂O₃ on the thermal stability and photoinduced charge property of nanocrystalline anatase TiO₂ and its enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 3, p. 657–663, 2009.

[84] GEORGIEVA, J. et al. Enhanced photocatalytic activity of electrosynthesised tungsten trioxide-titanium dioxide bi-layer coatings under ultraviolet and visible light illumination. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 365–370, 2007.

[85] DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. **Waste Management**, v. 27, p. 380–388, 2007.

[86] SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. **Environment International**, v. 40, n. 1, p. 212–229, 2012.

[87] BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477–482, 2002.

[88] COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the Electrochemical

Conversion/Combustion of Organic Pollutants For Waste Water Treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11/12, p. 1857–1862, 1994.

[89] DA SILVA, S. W. **Fotoeletrooxidação na degradação de nonilfenol etoxilado em águas residuárias**. 2013. 90 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2013.

[90] KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 1134–1140, 2009.

[91] HUSSAIN, S. et al. Photo-assisted electrochemical degradation of sulfamethoxazole using a Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anode: Mechanistic and kinetic features of the process. **Journal of Environmental Management**, v. 201, p. 153–162, 2017.

[92] DAGHRIR, R. et al. Removal of chlortetracycline from spiked municipal wastewater using a photoelectrocatalytic process operated under sunlight irradiations. **Science of the Total Environment**, v. 466–467, p. 300–305, 2014.

[93] VOIGT, M.; JAEGER, M. On the photodegradation of azithromycin, erythromycin and tylosin and their transformation products: A kinetic study. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 5, p. 131–140, 2017.

[94] FAKHRI, A. et al. Photodegradation of Erythromycin antibiotic by γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposite: response surface methodology modeling and optimization. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 378–383, 2016.

[95] KARAOLIA, P. et al. Removal of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria and their associated genes by graphene-based TiO₂ composite photocatalysts under solar radiation in urban wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 810–824, 2018.

[96] XEKOUKOULOTAKIS, N. P. et al. UV-A/TiO₂ photocatalytic decomposition of erythromycin in water: factors affecting mineralization and antibiotic activity. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1, p. 29–33, 2010.

[97] REPOUSI, V. et al. Photocatalytic degradation of bisphenol A over Rh/TiO₂ suspensions in different water matrices. **Catalysis Today**, v. 284, p. 59–66, 2017.

[98] WOLS, B. A. et al. Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂. **Water Research**, v. 47, p. 5876–5888, 2013.

[99] BATCHU, S. R. et al. Photodegradation of antibiotics under simulated solar radiation: Implications for their environmental fate. **Science of the Total Environment**, v. 470/471, p. 299–310, 2014.

[100] MOREIRA, N. F. F. et al. Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater. **Water Research**, v. 87, p. 87–96, 2015.

[101] SU, Y. et al. Photoelectrocatalytic degradation of the antibiotic sulfamethoxazole using TiO₂/Ti photoanode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 184–192, 2016.

[102] COMUSA. **Tratamento de esgoto**.

[103] HEBERLE, A. N. A. **Processos oxidativos avançados aplicados na degradação do retardante de chama 2,4,6-tribromofenol**. 2016. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2016.

[104] WANG, G.-S.; HSIEH, S.-T.; HONG, C.-S. Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 34, n. 15, p. 3882–3887, 2000.

[105] PHILLIPS. **HPL-N 250W/542 E40 HG 1SL**. Disponível em: <http://www.lighting.philips.com/main/prof/conventional-lamps-and-tubes/high-intensity-discharge-lamps/hpl-high-pressure-mercury/hpl-n/928053007499_EU/product#>. Acesso em: 6 jun. 2018.

- [106] DA SILVA, S. W. et al. The effect of the UV photon flux on the photoelectrocatalytic degradation of endocrine-disrupting alkylphenolic chemicals. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 19237–19245, 2016.
- [107] REY, M. A. et al. A new approach to dealing with high-to-low concentration ratios of sodium and ammonium ions in ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 804, n. 1–2, p. 201–209, 1998.
- [108] KLAUCK, C. R.; RODRIGUES, M. A. S.; BASSO DA SILVA, L. Toxicological evaluation of landfill leachate using plant (*Allium cepa*) and fish (*Leporinus obtusidens*) bioassays. **Waste Management and Research**, v. 31, n. 11, p. 1148–1153, 2013.
- [109] KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1–14, 2004.
- [110] KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir-Hinshelwood kinetics: a theoretical study. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 82–84, 2008.
- [111] BOLTON, J. R. et al. Figures of merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric and solar driven systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627–637, 2001.
- [112] ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. **Desalination**, v. 252, n. 1–3, p. 46–52, 2010.
- [113] LIU, Y. et al. Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline by highly effective TiO₂ nanopore arrays electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 678–683, 2009.
- [114] WONG, C. C.; CHU, W. The direct photolysis and photocatalytic degradation ofalachlor at different TiO₂ and UV sources. **Chemosphere**, v. 50, n. 8, p. 981–987, 2003.
- [115] HEBERLE, A. N. A. et al. Electrochemical enhanced photocatalysis to the 2,4,6 Tribromophenol flame retardant degradation. **Journal of Catalysis**, v. 351, p. 136–145, 2017.
- [116] RAMOS, L. F. **Fotocatálise Heterogênea na Degradação de Eritromicina**. 2016. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2016.
- [117] EL KHORASSANI, H.; THERAULAZ, F.; THOMAS, O. Application of UV spectrophotometry to the study of treated wastewater discharges in rivers. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 26, n. 5, p. 296–299, 1998.
- [118] HEES, P. A. W. VAN et al. Determination of low molecular weight organic acids in soil solution by HPLC. **Talanta**, v. 48, p. 173–179, 1999.
- [119] DA SILVA, S. W. et al. TiO₂ thick films supported on stainless steel foams and their photoactivity in the nonylphenol ethoxylate mineralization. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1264–1272, 2016.
- [120] KIM, T.-S. et al. Degradation mechanism and the toxicity assessment in TiO₂ photocatalysis and photolysis of parathion. **Chemosphere**, v. 62, n. 6, p. 926–933, 2006.
- [121] TONG, A. et al. TiO₂-assisted photodegradation of pharmaceuticals — a review. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 989–1027, 2012.
- [122] LI, G. et al. Enhanced simultaneous PEC eradication of bacteria and antibiotics by facilely fabricated high-activity {001} facets TiO₂ mounted onto TiO₂ nanotubular photoanode. **Water Research**, v. 101, p. 597–605, 2016.
- [123] ZHAO, X.; ZHU, Y. Synergetic degradation of rhodamine B at a porous ZnWO₄ film electrode by combined electro-oxidation and photocatalysis. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 3367–3372, 2006.
- [124] GARCÍA-GABALDÓN, M. et al. Electrochemical recovery of tin from the activating solutions of the electroless plating of polymers Galvanostatic operation. **Separation and Purification Technology**, v. 51, p. 143–149, 2006.

[125] WANG, K.-H.; TSAI, H.-H.; HSIEH, Y.-H. The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bead. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 17, n. 4, p. 313–320, 1998.

[126] WANG, N. et al. Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p. 30–35, 2009.

[127] PISCOPO, A.; ROBERT, D.; WEBER, J. V. Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 35, p. 117–124, 2001.

[128] WANG, C. C. et al. Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: an investigation of the effects of operational parameters. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 3, p. 817–824, 2008.

[129] LI, M. et al. Sulfamethazine degradation in water by the VUV/UV process: Kinetics, mechanism and antibacterial activity determination based on a mini-fluidic VUV/UV photoreaction system. **Water Research**, v. 108, p. 348–355, 2017.

[130] KHAN, S. et al. Kinetics and mechanism of sulfate radical- and hydroxyl radical-induced degradation of highly chlorinated pesticide lindane in UV / peroxymonosulfate system. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 135–142, 2017.

[131] NORCIA, L. J. et al. In vitro microbiological characterization of a novel azalide, two triamilides and an azalide ketal against bovine and porcine respiratory pathogens. **Journal of Antibiotics**, v. 57, n. 4, p. 280–288, 2004.

[132] DALRYMPLE, O. K.; YEH, D. H.; TROTZ, M. A. Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 82, p. 121–134, 2007.

[133] LI, R. et al. Photoelectrocatalytic degradation of ofloxacin using highly ordered TiO₂ nanotube arrays. **Electrocatalysis**, v. 5, p. 379–386, 2014.

[134] DA SILVA, S. W. et al. Treatment of solutions containing nonylphenol ethoxylate by photoelectrooxidation. **Chemosphere**, v. 119, p. S101–S108, 2015.

[135] GIRALDO-AGUIRRE, A. L. et al. TiO₂ photocatalysis applied to the degradation and antimicrobial activity removal of oxacillin: Evaluation of matrix components, experimental parameters, degradation pathways and identification of organics by-products. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 311, p. 95–103, 2015.

[136] DE BRITO-PELEGRINI, N. N.; DE TARSO FERREIRA SALES, P.; PELEGRINI, R. T. Photochemical treatment of industrial textile effluent containing reactive dyes. **Environmental technology**, v. 28, p. 321–328, 2007.

[137] SERNA-GALVIS, E. A. et al. Degradation of highly consumed fluoroquinolones, penicillins and cephalosporins in distilled water and simulated hospital wastewater by UV254 and UV254/persulfate processes. **Water Research**, v. 122, p. 128–138, 2017.

[138] MOURA, D. C. DE et al. Active chlorine species electrogenerated on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ surface: Electrochemical behavior, concentration determination and their application. **Journal of Electroanalytical Chemistry journal**, v. 731, p. 145–152, 2014.

[139] BRUGUERA-CASAMADA, C. et al. Effect of electrogenerated hydroxyl radicals, active chlorine and organic matter on the electrochemical inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* using BDD and dimensionally stable anodes. **Separation and Purification Technology**, v. 178, p. 224–231, 2017.

[140] XIAO, S. et al. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of ammonia by in situ photoelectrogenerated active chlorine on TiO₂ nanotube electrodes. **Journal of Environmental Sciences**, v. 50, p. 103–108, 2016.

[141] SELCUK, H. Disinfection and formation of disinfection by-products in a photoelectrocatalytic system. **Water Research**, v. 44, n. 13, p. 3966–3972, 2010.

[142] FARHAT, A. et al. Removal of Persistent Organic Contaminants by Electrochemically Activated Sulfate. 2015.

[143] MACK, J.; BOLTON, J. R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 128, n. 1–3, p. 1–13, 1999.

[144] WANG, H. et al. Photoelectrocatalytic oxidation of aqueous ammonia using TiO₂ nanotube arrays. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 851–857, 2014.

[145] GONÇALVES, A. G.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Ozonation of erythromycin over carbon materials and ceria dispersed on carbon materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 366–376, 2014.