

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Degradação de contaminantes de diferentes
classes por processos oxidativos avançados:
 O_3 , O_3/UV e O_3/Al_2O_3

Dissertação de Mestrado

Paola Del Vecchio

Porto Alegre
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Degradação de contaminantes de diferentes
classes por processos oxidativos avançados:
 O_3 , O_3/UV e O_3/Al_2O_3

Paola Del Vecchio

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestra em Engenharia Química

Orientadores:

Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

Porto Alegre
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação “*Degradação de contaminantes de diferentes classes por processos oxidativos avançados: O₃, O₃/UV e O₃/Al₂O₃*”, elaborada por Paola Del Vecchio, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof.^a. Dra. Aline Schilling Cassini - UFRGS

Prof. Dr. Elvis Carissimi - UFSM

Profa. Dra. Fernanda Siqueira Souza – La Salle

“ No começo pensei que estivesse lutando para salvar seringueiras, depois pensei que estava lutando para salvar a Floresta Amazônica. Agora, percebo que estou lutando pela humanidade ” (Chico Mendes)

*Dedico este trabalho aos meus avós
Vera e Afonso, meus maiores exemplos
de resiliência e amor, e à minha avó
Gladis, a estrela mais brilhante do céu.*

AGRADECIMENTOS

Perdoem o clichê, mas devo admitir que a vida foi generosa e me cercou de pessoas maravilhosas. Os agradecimentos são tantos...

Primeiramente, agradeço aos que contribuíram diretamente com este trabalho:

À minha orientadora – Profe – Liliana, pela amizade, ensinamentos e plena confiança, a quem devo uma parte fundamental do meu amadurecimento nos últimos quatro anos. Muito obrigada por tudo!

Ao meu orientador Oscar, por todos os ensinamentos, pela enorme paciência e parceria, meu muito obrigada!

À Thaís, amiga e IC que ajudou incessantemente com grande parte dos experimentos e foi um raio de luz em meu Mestrado.

Aos meus outros pimpolhos de IC Luana e Guilherme, que também participaram deste trabalho com grande empenho e carinho.

A tod@s @s amig@s que me acompanharam no LASOP, me fizeram rir e ouvir música boa (às vezes nem tanto), além da consultoria técnica e emocional: Nathali, Morgana, Júlia, Deizi, Keila, Letícia Reggiane, Vanessa, Ivan (Rádio Continental LASOP>>resto) e Letícia S. Vocês me fazem crer em um mundo melhor!

A tod@s @s amig@s do PROCAT, que igualmente me receberam com carinho e solicitude.

Aos membros da banca Prof. Elvis, Prof^a Aline e Prof^a Fernanda, por aceitarem meu convite e pelas valiosas contribuições.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e à UFRGS, por toda a infraestrutura e excelente formação a que tive acesso.

Ao Patrício, nosso fiel escudeiro e secretário do PPGEQ, por toda ajuda e risadas.

Aos técnicos do PPGEQ, sobretudo Eduardo e Tati, pelo trabalho maravilhoso.

À CAPES e ao CNPQ, pelo apoio financeiro, fundamental à realização deste trabalho.

Quanto a esta página, reservarei os agradecimentos a...

♥ Minha família, sobretudo meus pais e avós, pelo constante estímulo, amor, compreensão e bom humor, além dos bons vinhos. E claro, por nunca se recusarem a responder os vários “porquês” proferidos desde minha infância.

♣ Meu namorado Matheus, meu amor, meu companheiro de vida, de mestrado, de licenciatura, de tudo. Obrigada pelo incentivo, inspiração, dancinhas e Mario Kart 🎮, até nos dias mais difíceis.

♣ Cassandra, *my best buddy ever*, meu feixe brilhante em modo perpétuo. Obrigada por ser parte fundamental da minha vida (junto com negos+Floki), por estar sempre presente e me compreender como ninguém. Lov u!

🐺 Mateus (*wolfie*), *my soul brother*, por me aturar diariamente desde a era Paleozóica, e por fazer de qualquer momento o melhor momento (nem que seja para gritar coisas aleatórias e sapatear). Gurl bye next.

☪ Minhas Tiffanies Giovani, Tiago, Arielli, Fernanda e Luiza, por toda a torcida, bonsdrinks, bongostos e amizade *ad infinitum*.

☼ Amigas que o LASOP trouxe e o amor manteve: Bárbara, Marcela, Deizi, Mariana e ops, amigo, Matheus (Matthew). Obrigada pela cumplicidade, pelas risadas, e por sempre acreditarem em mim!

☛ Lázaro e Fabiano, além de amigos maravilhosos, vocês são grandes exemplos norteadores da Professora que desejo me tornar. Halleloo!

☼ Meus amigos de pós e corredor: Alexandre, Débora e Fabrício, sem vocês os dias não seriam os mesmos!

👉 Adri, por me auxiliar a passar por este processo com mais equilíbrio, consciência e autocuidado.

♪ Meus amigos mais externos às ciências exatas: Sabrina, Josué e Rê, muito obrigada pela amizade e apoio!

A todos que possa ter faltado nomear e ajudaram de alguma forma, meus sinceros agradecimentos!

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. Objetivos | 4 |
| 2. Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos | 5 |
| 2.1. Contaminação em matrizes aquosas | 5 |
| 2.1.1. Corantes sintéticos | 9 |
| 2.1.1.1. Acid Green 25 | 13 |
| 2.1.2. Fármacos | 14 |
| 2.1.2.1. Fármacos no meio ambiente..... | 15 |
| 2.1.2.2. Antibióticos e resistência bacteriana | 19 |
| 2.1.2.3. Ampicilina | 22 |
| 2.1.3. Produtos de cuidado pessoal | 23 |
| 2.1.3.1. Surfactantes..... | 24 |
| 2.1.3.2. Cloreto de benzalcônio | 26 |
| 2.2. Tratamento de água e efluentes | 28 |
| 2.3. Ozonização..... | 34 |
| 2.3.1. Geração de ozônio..... | 36 |
| 2.3.2. Reações com ozônio | 37 |
| 2.3.2.1. Reação direta | 37 |
| 2.3.2.2. Reação indireta..... | 38 |
| 2.3.3. Ozônio/UV | 39 |
| 2.3.4. Ozonização catalítica heterogênea | 41 |
| 2.3.4.1. Catalisadores de Al₂O₃..... | 44 |
| 3. Metodologia | 46 |
| 3.1. Reagentes | 47 |
| 3.2. Sistema experimental..... | 47 |
| 3.2.1. Experimentos com O₃..... | 50 |
| 3.2.2. Experimentos com O₃/UV | 50 |
| 3.2.3. Experimentos com O₃/Al₂O₃..... | 50 |

| | | |
|--------|---|----|
| 3.2.4. | Ensaio de fotólise..... | 51 |
| 3.2.5. | Testes de adsorção | 51 |
| 3.3. | Métodos analíticos..... | 52 |
| 3.3.1. | Espectroscopia UV-Vis..... | 52 |
| 3.3.2. | Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) | 53 |
| 3.3.3. | Carbono orgânico total (COT)..... | 54 |
| 3.3.4. | Caracterização da alumina | 54 |
| 3.3.5. | Efeitos sinérgicos | 55 |
| 3.3.6. | Testes estatísticos | 56 |
| 3.3.7. | Gestão de resíduos | 56 |
| 4. | Resultados e discussão | 57 |
| 4.1. | Ozonização..... | 57 |
| 4.1.1. | Experimentos com Acid Green 25..... | 57 |
| 4.1.2. | Experimentos com Ampicilina | 61 |
| 4.1.3. | Experimentos com Cloreto de Benzalcônio..... | 64 |
| 4.2. | Influência da radiação UV – O ₃ /UV | 67 |
| 4.2.1. | Ensaio de fotólise..... | 67 |
| 4.2.2. | Experimentos com Acid Green 25..... | 69 |
| 4.2.3. | Experimentos com Ampicilina | 71 |
| 4.2.4. | Experimentos com Cloreto de Benzalcônio..... | 73 |
| 4.3. | Ozonização heterogênea – O ₃ /Al ₂ O ₃ | 74 |
| 4.3.1. | Ensaio de adsorção..... | 75 |
| 4.3.2. | Experimentos com Acid Green 25..... | 76 |
| 4.3.3. | Experimentos com Ampicilina | 77 |
| 4.3.4. | Experimentos com Cloreto de Benzalcônio..... | 78 |
| 4.4. | Comparação entre técnicas | 79 |
| 4.4.1. | Acid Green 25 | 79 |
| 4.4.2. | Ampicilina | 81 |
| 4.4.3. | Cloreto de Benzalcônio..... | 83 |

| | |
|--|-----------|
| 5. Conclusões..... | 86 |
| 5.2. Sugestões para trabalhos futuros | 89 |
| Referências Bibliográficas | 90 |

FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Número de publicações por ano. Palavras chave: ozonation + dye; ozonation + pharmaceuticals; ozonation + personal care products..... | 3 |
| Figura 2. Relações entre atividades antropogênicas e contaminação de águas..... | 7 |
| Figura 3. Estruturas químicas base dos corantes antraquinona e azo..... | 11 |
| Figura 4. Estrutura molecular do corante Acid Green 25..... | 14 |
| Figura 5. Rota dos fármacos no meio ambiente..... | 17 |
| Figura 6. Estrutura molecular da ampicilina..... | 22 |
| Figura 7. Estrutura molecular do cloreto de benzalcônio..... | 28 |
| Figura 8. Estrutura molecular do ozônio em ressonância..... | 34 |
| Figura 9. Possíveis configurações do ozônio no tratamento de água e efluentes..... | 35 |
| Figura 10. Esquema da geração de ozônio pelo método de descarga de corona..... | 37 |
| Figura 11. Resumo das possíveis reações em sistemas de O ₃ e O ₃ /UV..... | 41 |
| Figura 12. Possíveis mecanismos de ozonização catalítica..... | 43 |
| Figura 13. Mecanismo proposto para ozonização na presença de alumina..... | 45 |
| Figura 14. Esquema metodológico do presente trabalho..... | 46 |
| Figura 15. Fluxograma representativo do sistema de ozonização do LASOP..... | 47 |
| Figura 16. Sistema de ozônio: cilindro de oxigênio (E), válvulas e gerador de ozônio (D)..... | 48 |
| Figura 17. Coluna de contato e câmara UV..... | 49 |
| Figura 18. Degradação do corante AG25 por O ₃ , em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=40 mg L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 58 |
| Figura 19. Solução aquosa de AG25 antes (E) e após (D) ozonização..... | 59 |
| Figura 20. Mineralização do AG25 por O ₃ , em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 60 |
| Figura 21. Degradação da AMP por O ₃ , em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 62 |
| Figura 22. Mineralização da AMP por O ₃ , em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 63 |
| Figura 23. Degradação do BZK por O ₃ em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 64 |
| Figura 24. Espectro de HPLC da degradação de BZK após 10 minutos, em pH 11..... | 66 |
| Figura 25. Mineralização do BZK por O ₃ , em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 66 |
| Figura 26. Mineralização de AG25, AMP e BZK por fotólise (UV-C) ao longo do tempo. Condições experimentais: Co=40 mg L ⁻¹ (AG25) e Co=20 mg L ⁻¹ (AMP e BZK); pH=7; Potência=96W; 30 minutos..... | 68 |
| Figura 27. Degradação do corante AG25 por O ₃ /UV, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=40 mg L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 69 |
| Figura 28. Mineralização do AG25 por O ₃ /UV, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=40 mg L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 70 |
| Figura 29. Degradação da AMP por O ₃ /UV, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 71 |
| Figura 30. Mineralização da AMP por O ₃ /UV, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 72 |
| Figura 31. Degradação do BZK por O ₃ /UV, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 73 |

| | |
|--|----|
| Figura 32. Mineralização do BZK por O ₃ /UV, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos. | 74 |
| Figura 33. Adsorção de AMP, AG25 e BZK em alumina ao longo do tempo. Condições experimentais: Co=40 mg L ⁻¹ (AG25) e Co=20 mg L ⁻¹ (AMP e BZK); pH 7; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos. | 75 |
| Figura 34. Mineralização do AG25 por O ₃ /Al ₂ O ₃ em pH 7. Condições experimentais: Co=40 mg L ⁻¹ ; [Al ₂ O ₃]=1 g L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 76 |
| Figura 35. Mineralização da AMP por O ₃ /Al ₂ O ₃ em pH 7. Condições experimentais: Co=20 mg L ⁻¹ ; [Al ₂ O ₃]=1 g L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 77 |
| Figura 36. Mineralização do BZK por O ₃ /Al ₂ O ₃ , em pH 7. Condições experimentais: Co=20 mg L ⁻¹ ; [Al ₂ O ₃]=1 g L ⁻¹ ; Vazão O ₃ =1,75 L min ⁻¹ ; 30 minutos..... | 79 |
| Figura 37. Mineralização do AG25 pelas técnicas estudadas, após 30 minutos. | 80 |
| Figura 38. Monitoramento do COT para o AG25 durante o processo O ₃ /UV em pH 11. | 81 |
| Figura 39. Mineralização da AMP pelas técnicas estudadas, após 30 minutos. | 82 |
| Figura 40. Monitoramento do COT para a AMP durante o processo O ₃ /Al ₂ O ₃ em pH 7. | 83 |
| Figura 41. Mineralização do BZK pelas técnicas estudadas, após 30 minutos. | 84 |
| Figura 42. Monitoramento do COT para o BZK durante o processo O ₃ em pH 11. | 85 |

TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Classificação de corantes por classe química e aplicação. | 11 |
| Tabela 2. Propriedades do corante Acid Green 25. | 14 |
| Tabela 3. Concentração média de antibióticos detectados em matrizes aquosas. | 20 |
| Tabela 4. Propriedades da ampicilina. | 22 |
| Tabela 5. Concentração média de surfactantes detectados em matrizes aquosas. | 25 |
| Tabela 6. Propriedades do cloreto de benzalcônio (mistura). | 28 |
| Tabela 7. Diferentes Processos Oxidativos Avançados. | 30 |
| Tabela 8. Compilação de trabalhos sobre degradação de Acid Green 25 e corantes antraquinona por Processos Oxidativos Avançados. | 31 |
| Tabela 9. Compilação de trabalhos sobre degradação de ampicilina e amoxicilina por Processos Oxidativos Avançados. | 32 |
| Tabela 10. Compilação de trabalhos sobre degradação de cloreto de benzalcônio por Processos Oxidativos Avançados. | 33 |
| Tabela 11. Propriedades físico-químicas do ozônio. | 34 |
| Tabela 12. Diferentes métodos de geração de ozônio. | 36 |
| Tabela 13. Parâmetros empregados nas análises de HPLC. | 54 |
| Tabela 14. Propriedades da alumina. | 55 |
| Tabela 15. Mineralizações e índice de sinergia para o AG25 no pH 7. | 80 |
| Tabela 16. Mineralizações e índice de sinergia para a AMP no pH 7. | 82 |
| Tabela 17. Mineralizações e índice de sinergia para o BZK em pH 7. | 85 |

ABREVIATURAS E SIGLAS

ABES-SP: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental Regional de São Paulo

AG25 – Acid Green 25

AMP – Ampicilina

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BET – Brunauer, Emmet, Teller

BJH – Barrett, Joyner, Halenda

BZK – Cloreto de Benzalcônio

Conc. - Concentração

COT – Carbono Orgânico Total (mg L^{-1})

d.C – depois de Cristo

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DBO₅ – Demanda bioquímica de oxigênio medida após 5 dias

DL₅₀ - Dose Letal da substância necessária para matar 50% de uma população em teste em mg L^{-1} (mg da substância por kg de massa do indivíduo)

DQO – Demanda química de oxigênio

EPA – *Environmental Protection Agency* – Agência de Proteção Ambiental

ETA - Estação de tratamento de água

ETE – Estação de tratamento de efluentes

EWG – *Environmental Working Group* – Grupo de Trabalho Ambiental

FDA – *U.S. Food and Drug Administration* – Administração de Alimentos e Drogas dos Estados Unidos

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography* – Cromatografia Líquida de Alta Performance

LASOP – Laboratório de Separação e Operações Unitárias

n.d. – não detectável

OMS – Organização Mundial de Saúde

PA – Poliamida

PCP – Produtos de cuidado pessoal

pH – Potencial de Hidrogênio

pK_a – Constante de dissociação ácida

ppb – partes por bilhão, equivalente a concentrações expressas em ng L⁻¹

ppm – partes por milhão, equivalente a concentrações expressas em mg L⁻¹

PROCAT – Laboratório de Processos Catalíticos

I.S. – Índice sinérgico (em inglês: S.I. – *Synergetic Index*)

UE – União Europeia

UNT - Unidades nefelométricas de turbidez

UV-C – Radiação ultravioleta do tipo C

RESUMO

A contaminação de matrizes aquosas é um problema de crescente preocupação ambiental. Diferentes poluentes, oriundos de atividades antropogênicas distintas, têm sido cada vez mais relacionados a prejuízos à saúde humana e animal, como toxicidade, aumento de DQO e DBO em corpos hídricos e indução à resistência bacteriana. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é estudar a eficiência de degradação e mineralização de compostos de diferentes classes poluentes pelos processos oxidativos avançados de ozonização (O_3), ozonização combinada à radiação ultravioleta (O_3/UV) e ozonização catalítica heterogênea com alumina (O_3/Al_2O_3). Os poluentes escolhidos foram o corante Acid Green 25 (AG25), o fármaco de ação antibiótica ampicilina (AMP) e o surfactante cloreto de benzalcônio (BZK). Os ensaios de ozonização e combinados à radiação UV foram realizados com a variação do pH (3, 7 e 11) e tempo (0 – 30 minutos), a fim de se estudar as reações predominantes envolvidas nos processos e, no caso da ozonização heterogênea catalisada por alumina, em meio neutro. Testes de fotólise com radiação UV e de adsorção em alumina foram feitos com os três compostos, a fim de se avaliar a influência destes agentes na eficiência de ozonização e possíveis mecanismos. Nos ensaios de ozonização, o AG25 apresentou uma degradação completa em todas as condições em menos de 10 minutos, sendo o processo mais rápido em meio ácido, por reação direta com ozônio molecular. A AMP não mais foi detectada, em toda a faixa de pH, em até 3 minutos, enquanto o BZK apresentou uma lenta e incompleta degradação em meio ácido (80%), mas total na faixa neutra-básica após 3 minutos. A mineralização dos três compostos foi favorecida em pH 11, por ação radicalar, onde foram atingidos os resultados de 43%, 37% e 68% para os compostos AG25, AMP e BZK, respectivamente. A ozonização combinada ao UV (O_3/UV) atingiu uma degradação mais eficiente de todos os compostos em tempos menores, se comparada à ozonização. A radiação UV influenciou inclusive na degradação do composto BZK em meio ácido, que chegou a 95%. As mineralizações obtidas para o AG25 e a AMP foram, respectivamente, 50%, e 42%, superiores aos resultados do processo O_3 , e no caso do BZK, obteve-se 60% de mineralização, sem diferença significativa para o O_3 . Nos experimentos de fotólise, verificou-se que a AMP foi mais sensível à radiação UV, sendo mineralizada em 16%, enquanto os demais compostos tiveram apenas 4% de redução de carbono orgânico total. Os índices de sinergia calculados para os compostos foram 1,16 (AG25), 0,65 (AMP) e 1,77 (BZK), indicando

que somente para a ampicilina os efeitos sinérgicos entre O₃ e UV foram negativos. Por fim, nos ensaios de ozonização catalítica heterogênea (O₃/Al₂O₃), obteve-se valores de mineralização superiores aos do O₃ em meio neutro, totalizando 38% para o AG25, 46% para a AMP e 34% para o BZK. O único composto que adsorveu em alumina foi o corante, indicando que esta etapa participou do processo de catálise heterogênea na degradação do mesmo. De forma geral, foi verificado que a ozonização e seus processos combinados se mostraram efetivos na degradação e mineralização parcial de contaminantes de diferentes classes. Desta forma, as tecnologias estudadas apresentam grande potencial de aplicação no tratamento avançado de efluentes de naturezas distintas.

Palavras-chave: Acid Green 25; ampicilina, cloreto de benzalcônio, ozônio, processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

Water matrices contamination is a problem of growing concern to scientists. Different pollutants coming from distinct anthropogenic activities have been increasingly related to human and animal health impairment, such as toxicity, elevated COD and BOD in water bodies, and bacterial resistance. In this context, the aim of this work is to study degradation and mineralization efficiencies of compounds belonging to different pollutant classes, through the advanced oxidative processes O_3 , O_3/UV and O_3/Al_2O_3 . The chosen contaminants were Acid Green 25 dye (AG25), the antibiotic drug ampicillin (AMP) and the surfactant benzalkonium chloride (BZK). O_3 and O_3/UV tests were performed varying pH (3, 7 and 11) and time (0-30 min), with the aim to investigate which reactions predominate in the processes. Heterogeneous catalytic ozonation experiments were performed in neutral medium. UV photolysis tests and adsorption onto alumina were evaluated with all contaminants, in order to verify the influence of these agents in ozonation and possible mechanisms. After single ozonation tests, AG25 degraded completely (100%) in 10 minutes under all conditions, with faster kinetics in acidic medium, by direct reaction with molecular ozone. AMP was also completely degraded at the entire pH range up to 3 minutes, while BZK presented a slow and incomplete degradation in acidic medium (80%), but 100% effectiveness in the neutral-basic range after 3 minutes. Mineralization was favored in pH 11 (radicalar mechanism) for all three contaminants, reaching the values of 43%, 37% and 68% to AG25, AMP and BZK, respectively. UV-ozone combined method was able to degrade the substances more efficiently than single ozonation. UV radiation also increased BZK degradation in acidic medium, reaching 95%. AG25 and AMP mineralization values were 50% and 42%, respectively, higher than O_3 results, and in the case of BZK, 60% mineralization was achieved, with no statistical difference to O_3 . UV photolysis affected AMP more significantly (16%) than AG25 and BZK (4%, both). The calculated synergy index values were 1.16 (AG25), 0.65 (AMP) and 1.77 (BZK), suggesting that only in the case of AMP the synergetic effects between O_3 and UV were negative. Lastly, through heterogeneous catalytic ozonation (O_3/Al_2O_3) experiments, 38% of mineralization was obtained for AG25, followed by 46% for AMP and 34% for BZK. The only compound that adsorbed onto alumina was AG25 dye, indicating this step was part of the heterogeneous catalysis mechanisms. Overall, ozonation and its derived processes showed to be effective in the degradation and partial mineralization of contaminants of different classes. This way, the

studied technologies present a great potential for appliance in the advanced treatment of distinct nature wastewater.

Keywords: Acid Green 25, ampicillin, benzalkonium chloride, ozone, advanced oxidative processes.

1. Introdução

Um desafio contínuo da sociedade é a preservação de recursos naturais, dentre os quais as matrizes hídricas. A água é essencial à manutenção da vida e ao desenvolvimento da sociedade. Em contrapartida, a qualidade das águas superficiais tem sido cada vez mais comprometida com a constante introdução de efluentes e resíduos oriundos de diferentes atividades antropogênicas, tais como esgotamento doméstico e despejos industriais.

Os efluentes industriais são potenciais nocivos ao meio ambiente, visto que são gerados em grandes quantidades e com composições complexas, incluindo corantes, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, compostos halogenados, óleos, surfactantes, metais pesados, dentre outros. Dentre as principais classes avaliadas, efluentes têxteis e os oriundos de indústrias farmacêuticas apresentam contaminantes recalcitrantes e potencialmente tóxicos em ambientes aquáticos.

A indústria têxtil, por sua vez, consome quantidades de água potável extremamente elevadas e, por consequência, gera o descarte de um volume compatível de efluentes com grande carga poluidora (HOLKAR et al., 2016; HOSSAIN; SARKER; KHAN, 2018). Na composição destes efluentes predominam os corantes orgânicos, que conferem cor, turbidez e altos índices de DQO e DBO. Quando não removidos durante o tratamento, os corantes atingem os corpos hídricos e diminuem a incidência de luz solar, impactando diretamente na vida subaquática (SWATI; FARUQUI, 2018). Para que o descarte seja seguro, as indústrias têxteis devem respeitar a legislação acerca de despejos em corpos hídricos, sendo a remoção de cor e matéria orgânica essencial (CONAMA, 2005; HU et al., 2016a).

No caso de efluentes sanitários, uma preocupação crescente é a presença de fármacos não metabolizados, hormônios e componentes de produtos de cuidado pessoal

nas estações de tratamento, rios, lagos e outros (BALAKRISHNA et al., 2017; VERLICCHI; ZAMBELLO, 2015) que, com o avanço das técnicas analíticas, é possível detectar estas substâncias mesmo em concentrações muito baixas, da ordem de ng L^{-1} . A potencial periculosidade, baixa biodegradabilidade e seus efeitos sinérgicos em misturas os incluem na classe de contaminantes emergentes, cujos efeitos na saúde humana e animal são pouco conhecidos, e sua remoção geralmente não é total em estações de tratamento (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011; FATTA-KASSINOS; MERIC; NIKOLAOU, 2011).

Os fármacos são classificados por ação específica no organismo: analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos, antiepiléticos, antidepressivos, β -bloqueadores, anti-histamínicos, entre outros (CUTTING, 1964). Uma parcela da quantidade ingerida destes fármacos não é metabolizada no organismo e pode ser excretada de forma inalterada, ocasionando sua detecção posterior (HOFMAN-CARIS et al., 2017). Os antibióticos compreendem uma das classes farmacêuticas mais utilizadas e potencialmente prejudiciais ao meio ambiente, pois além da toxicidade a organismos aquáticos, contribuem para o desenvolvimento da resistência bacteriana (HOMEM; SANTOS, 2011; KÜMMERER, 2009a; RODRÍGUEZ-ROJAS et al., 2013; WATKINSON et al., 2009).

Os produtos de cuidado pessoal (PCPs) incluem fragrâncias, filtros solares, repelentes, cremes e cosméticos diversos (BIEL-MAESO; CORADA-FERNÁNDEZ; LARA-MARTÍN, 2018). Algumas substâncias são recorrentes na composição de PCPs, como biocidas e surfactantes e, portanto, são detectados em concentrações maiores do que outros contaminantes emergentes em matrizes aquosas (WIECK; OLSSON; KÜMMERER, 2018). Muitos destes compostos apresentam toxicidade já comprovada para algas e animais, além dos biocidas também induzirem à resistência bacteriana (HEGSTAD et al., 2010; NGUYEN et al., 2018).

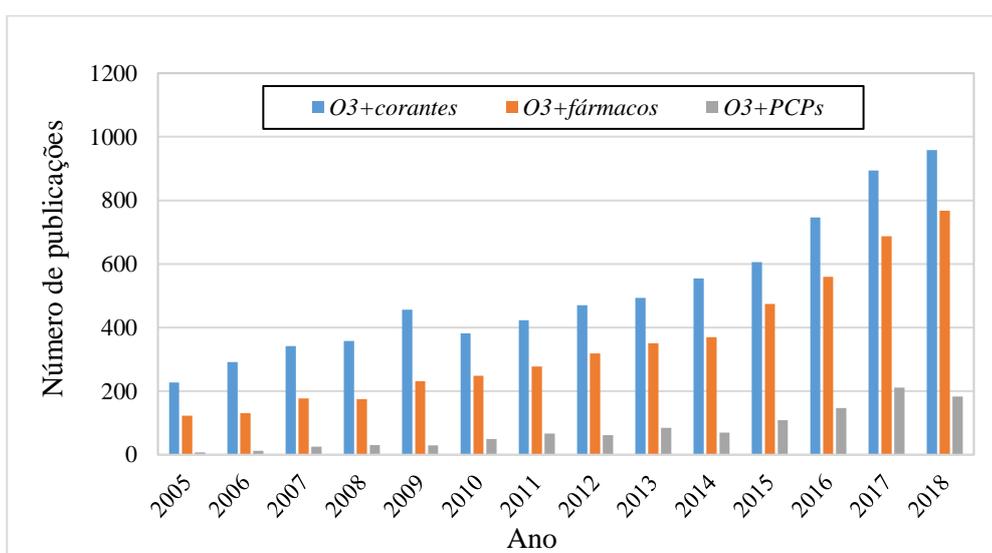
Diferentes técnicas de tratamento de água e efluentes têm sido desenvolvidas para complementar os tratamentos convencionais de efluentes e esgoto, aumentando sua eficácia na remoção de compostos recalcitrantes. Algumas tecnologias baseiam-se na transferência de fase dos poluentes, como a adsorção e processos de separação por membranas e, em contrapartida, outras se baseiam na destruição dos poluentes, como é o caso dos processos oxidativos avançados (POAs).

Nos processos oxidativos avançados são gerados radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), cujo alto potencial de redução ($E^{\circ}_{\text{red}}=+2,71\text{V}$) permite a quebra de moléculas orgânicas em outras menores, mais facilmente biodegradáveis, além de gás carbônico, água, íons e outras espécies inorgânicas (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). Dentre os POAs destaca-se a ozonização, que pode atuar tanto por reações diretas com o ozônio molecular (O_3), também um forte agente oxidante ($E^{\circ}_{\text{red}}=+2,07$), como por reações indiretas, pela decomposição do ozônio em radicais hidroxila (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; VON GUNTEN, 2003a). O ozônio pode ser combinado a outros agentes para uma melhor eficiência de mineralização e redução da toxicidade dos poluentes, como radiação UV e catalisadores (BILIŃSKA; GMUREK; LEDAKOWICZ, 2017; IKHLAQ; BROWN; KASPRZYK-HORDERN, 2015). A escolha do processo mais adequado e suas condições operacionais deve ser criteriosa e depende do tipo de efluente a ser tratado.

Neste contexto, o presente trabalho visa contribuir para os estudos sobre a aplicabilidade e eficiência de diferentes POAs (O_3 , O_3/UV e $\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) na degradação e mineralização de contaminantes distintos e representativos de sua classe: um corante, um fármaco e um surfactante presente em produtos de cuidado pessoal e de limpeza.

A Figura 1 ilustra a evolução do número de artigos científicos publicados a cada ano sobre ozonização pura ou combinada de corantes, fármacos e produtos de cuidado pessoal, com base na plataforma do website *Science Direct*.

Figura 1. Número de publicações por ano. Palavras chave: *ozonation + dye*; *ozonation + pharmaceuticals*; *ozonation + personal care products*.



Fonte: Base de dados do site *Science Direct*.

Observa-se pela Figura 1.1 que o interesse acerca da temática introduzida é crescente, devido, também, aos avanços nos estudos sobre toxicidade de corantes, fármacos e produtos de cuidado pessoal e seus possíveis danos à saúde humana e animal. Ainda, nota-se que há uma carência de trabalhos sobre PCPs, quando comparados aos fármacos e corantes, reforçando a relevância do presente trabalho na contemporaneidade.

1.1. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar e comparar a eficiência de processos oxidativos avançados utilizando ozônio em diferentes sistemas: O_3 , O_3/UV (combinação com radiação UV) e O_3/Al_2O_3 (combinação com alumina), para remoção de poluentes de três diferentes classes: o corante Acid Green 25, o fármaco ampicilina e o surfactante cloreto de benzalcônio.

Os objetivos específicos foram:

- ◆ Estudar a influência do pH nos processos de ozonização (O_3) e ozonização com radiação ultravioleta (O_3/UV) em função da degradação e mineralização dos compostos ao longo do tempo;
- ◆ Avaliar a influência da radiação UV na geração de radicais hidroxila nos experimentos de O_3/UV , através de testes de fotólise direta dos compostos e do cálculo dos índices de sinergia;
- ◆ Estudar a eficiência do processo de ozonização catalítica heterogênea em alumina (O_3/Al_2O_3) em função da mineralização dos compostos ao longo do tempo;
- ◆ Estudar a adsorção dos três compostos em alumina, com o intuito de se obter indícios dos mecanismos catalíticos envolvidos no processo O_3/Al_2O_3 ;

2. Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos

Este capítulo apresenta o embasamento teórico referente à poluição de água por diferentes classes de contaminantes e suas técnicas de tratamento, com enfoque nos processos oxidativos avançados. Também, são relacionados estudos da literatura que vêm sendo realizados nos temas estudados. Os tópicos abordados auxiliam na contextualização do presente trabalho e na escolha das técnicas e dos poluentes estudados, bem como sua importância para a área de tratamento de efluentes.

2.1. Contaminação em matrizes aquosas

A água é um recurso natural imprescindível à sobrevivência humana e animal e ao desenvolvimento da sociedade. É utilizada tanto para consumo direto, como para abastecimento doméstico, produção de alimentos, abastecimento industrial, irrigação, recreação e lazer, dentre tantas outras atividades. De toda a água do planeta, cerca de apenas 0,8% consiste em água doce, dos quais a pequena fração de 3% compreende águas superficiais, de mais fácil acesso (VON SPERLING, 2015). A escassez deste recurso, apesar de considerado até então renovável, ressalta a necessidade de sua preservação e uso consciente.

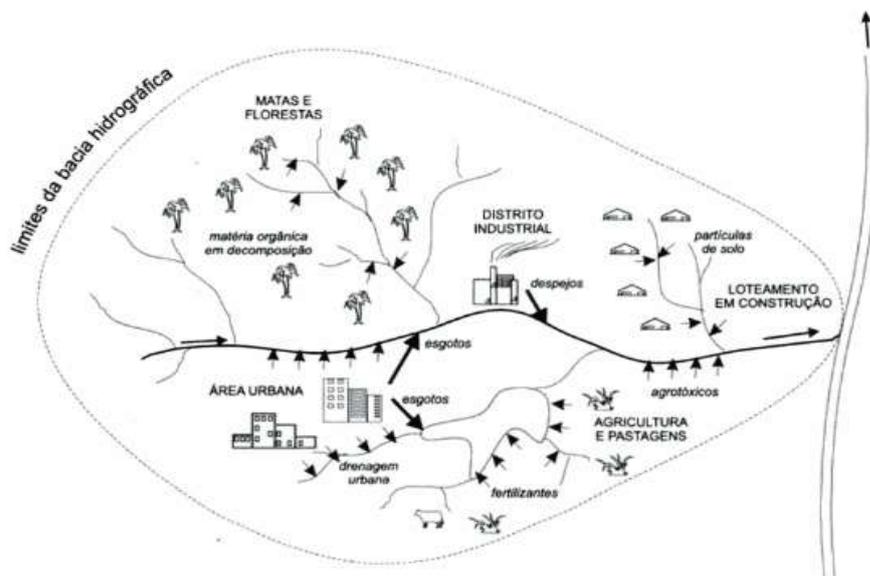
O aumento populacional urbano e seu desenvolvimento industrial são indissociáveis da geração de rejeitos sólidos, líquidos e gasosos cada vez mais complexos, variados e em quantidade crescente (CARSTENS; AMER, 2018). A contaminação resultante de matrizes aquosas é um problema central da sociedade, visto que muitos mananciais estão cada vez mais deteriorados pela poluição, seja pela falta de controle e legislação rígidos, seja pela falta de investimentos em coleta, tratamento e

disposição final de esgoto, efluentes e resíduos sólidos (MANCUSO; SANTOS, 2003; METCALF; EDDY, 2015).

A busca por águas de melhor qualidade data desde 100 d.C., com a construção de aquedutos e tanques de sedimentação pelas antigas civilizações de Roma, Grécia, Cartago e Egito; a crescente necessidade por água traz desafios cada vez maiores para a engenharia (FILHO, 2017). A qualidade da água pode ser especificada de acordo com o uso previsto para a mesma, através de parâmetros físicos, químicos e biológicos. No Brasil, os padrões de potabilidade vigentes constam no Anexo XX da Portaria de Consolidação N° 5 (2017) do Ministério da Saúde, enquanto os padrões de corpos d'água e padrões de lançamento encontram-se na Resolução CONAMA 357 (2005) e na Resolução CONAMA 430 (2011), do Ministério do Meio Ambiente.

Responsáveis por uma grande parcela de poluição hídrica, os efluentes líquidos constituem-se em misturas complexas, cuja caracterização pode ser demorada e requerer técnicas analíticas complexas. Entre os efluentes, incluem-se os despejos urbanos, advindos no esgotamento sanitário, e, principalmente, águas residuais provenientes dos mais diversos setores da indústria química, têxtil, alimentícia, petroquímica, farmacêutica e assim por diante. O contato dos resíduos aquosos sem tratamento com corpos hídricos e solos, faz com que diferentes metais pesados e outros íons, corantes, resíduos de mineração, óleos, hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos sejam introduzidos no meio ambiente, podendo resistir à biodegradação, interferir nos ciclos biogeoquímicos, apresentar efeitos antagônicos ou mesmo sinérgicos (DEZOTTI, 2008; VON SPERLING, 2015). As relações entre as atividades antropogênicas, geração de efluentes e contato com as águas podem ser observadas no esquema da Figura 2.

Figura 2. Relações entre atividades antropogênicas e contaminação de águas.



Fonte: extraído de VON SPERLING (2015).

Além dos contaminantes tradicionalmente encontrados em efluentes industriais, diversas substâncias têm sido consideradas, sobretudo desde o início do séc. XXI, uma ameaça ao meio ambiente e à saúde humana. Detectados em quantidades que variam da ordem de ppb (ng L^{-1}) a ppm (mg L^{-1}), esses contaminantes são denominados poluentes emergentes e vêm ganhando cada vez mais espaço na ciência mundial. Englobam-se nessa classificação compostos perfluorados, nanomateriais e microplásticos, compostos farmacêuticos, drogas ilícitas, biocidas, hormônios, retardantes de chama, subprodutos de desinfecção, adoçantes artificiais, benzotriazóis, 1,4-dioxano e toxinas de algas, além de príons e líquidos iônicos (BAI et al., 2018; DAUGHTON, 2004; FATTA-KASSINOS; MERIC; NIKOLAOU, 2011; LAPWORTH et al., 2012; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015; RICHARDSON; KIMURA, 2017; STUART et al., 2012; TAHERAN et al., 2018).

Determinados órgãos e comissões internacionais referentes ao meio ambiente discutem a problemática da presença de contaminantes emergentes em matrizes hídricas e solos, em busca de soluções e minimização de impactos. A seguir, serão citadas as políticas de controle desses contaminantes vigentes na União Europeia e dos Estados Unidos, referências na área, e, contrastante às mesmas, a situação no Brasil acerca do tema.

a) Europa

Desde 1995 há discussões em comitês e encontros científicos entre países europeus, acerca do possível risco ambiental e toxicológico originado pela presença de poluentes recalcitrantes (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006). Em 2015, a Comissão Europeia, órgão executivo independente da UE, estabeleceu uma lista de substâncias químicas sujeitas a monitoramento, que foi indexada no artigo 8 da Diretiva 2008/105/EC (COURTIER; CADIERE; ROIG, 2019; EUROPEAN UNION, 2008). Na lista inicial, constavam 17 substâncias continuamente detectadas em corpos hídricos e com efeitos colaterais no meio ambiente já estudados, entre elas pesticidas, hormônios e fármacos, com ênfase nos antibióticos (LOOS et al., 2018) A lista segue em constante atualização segundo monitoramento de águas e solos.

A Federação Europeia de Indústrias Farmacêuticas e Associação (EFPIA) assinou, em 10 de abril de 2018, uma declaração conjunta de reconhecimento e compreensão da preocupação referente à presença de fármacos no meio ambiente, se comprometendo com campanhas de promoção do uso e descarte consciente de medicamentos pela população, além do tratamento adequado dos efluentes gerados na produção de remédios e semelhantes (EFPIA, 2018).

b) Estados Unidos

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) é responsável por proteger e restaurar a integridade ecológica dos corpos hídricos nacionais. Determina, ainda, critérios de qualidade de água como balneabilidade, potabilidade, pesca e navegação baseados em coleta de dados. O órgão realiza diversas pesquisas e monitoramento acerca de contaminantes emergentes em ETAs e ETEs, além de estipular limites de concentração para descarga de efluentes. A lista de contaminantes emergentes monitorados é limitada e atualizada periodicamente (EPA, 2019).

Em adição, o Departamento de Defesa, responsável pela saúde ambiental e ocupacional, mantém um programa de gerenciamento de substâncias químicas de risco, com atenção especial aos contaminantes emergentes, desenvolvendo políticas e procedimentos padrão para o menor impacto ambiental possível e maior segurança à população (DENIX, 2019).

c) Brasil

O Brasil é o maior consumidor do mundo de pesticidas, com estimativa de 500.000 toneladas consumidas anualmente, equivalente a 20% do mercado mundial (CARNEIRO et al., 2015), sendo sua detecção mais acentuada em águas de áreas com potencial agrícola. Somado a isso, ocupa a 7ª posição no consumo de fármacos (VIEIRA, 2019), e a detecção desses compostos é mais acentuada em áreas de grande concentração populacional. As diferenças regionais de descarte e detecção desses contaminantes fazem com que a tarefa de controle a nível nacional seja mais complexa do que em países menores (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Em 2010, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB, publicou o “*Relatório Final da Proposta para Derivação de Critérios para Contaminantes Ambientais da Agricultura*”, identificando os principais praguicidas utilizados no estado (CETESB, 2010). Dentre vários compostos priorizados no relatório, apenas 7 são legislados pela Portaria 2914/2011 no Ministério da Saúde (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011).

Dois anos depois, a ABES-SP publicou o Guia de Potabilidade para Substâncias Químicas, apontando compostos prioritários baseados no uso e ocorrência no meio ambiente (DE; UMBUZEIRO; UMBUZEIRO, 2012). Ambas as ações contemplam apenas critérios de potabilidade para consumo humano, desconsiderando os efeitos por exposição de animais e plantas subaquáticas.

Em suma, a Legislação Brasileira não regula a concentração de diferentes classes de contaminantes emergentes, como fármacos e produtos de cuidado pessoal, além de ser mais permissiva do que de outros países para concentrações limítrofes de agrotóxicos, que poderiam ser de 1000 a 6000 vezes menores, considerando a alta toxicidade dos mesmos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

2.1.1. Corantes sintéticos

Corantes são substâncias caracterizadas pela habilidade de absorver ou emitir luz na zona do visível (400-700 nm). Começaram a ser utilizados no período Pré-Histórico

pelo ser humano e, desde o século XIX, a produção de corantes sintéticos representa um importante setor comercial da indústria química (ZOLLINGER, 2003).

É interessante notar que corantes e pigmentos não são sinônimos. Pigmentos consistem em pequenas partículas praticamente insolúveis, que necessitam estar ligadas a um substrato, como polímeros. Corantes, entretanto, são muito versáteis e podem ser aplicados a diferentes substratos (tecidos, couro, papel, cabelo, etc.) a partir de uma solução líquida, na qual são bastante solúveis (ZOLLINGER, 2003). A fixação de corantes em substratos ocorre devido a ligações químicas e interações intermoleculares entre as moléculas dos corantes e a superfície do substrato (BURKINSHAW, 2016).

Estima-se que cerca de 15.000 diferentes corantes foram sintetizados desde a industrialização, mas este valor pode chegar até 100.000 tipos (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; PANG; ABDULLAH, 2013). A classificação de corantes pode ser feita baseada na estrutura química ou grupo cromóforo, que é o responsável pela cor (nitroso, azo, etc.), ou, no caso de aplicação têxtil, pelo método de fixação às fibras (direto, à tina, etc.). Estas classificações são vastamente descritas na literatura e não serão detalhadas no presente trabalho. A relação entre os tipos de corante, fibras e métodos de fixação encontra-se na Tabela 1.

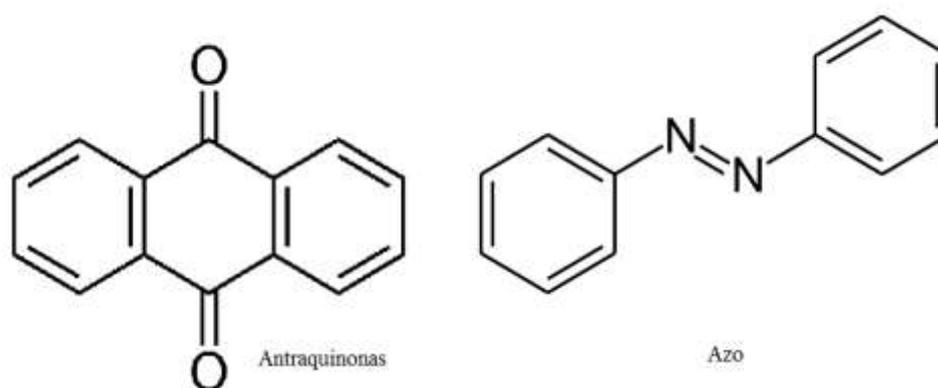
Cerca de 80% de todos os corantes produzidos a nível mundial são direcionados à indústria têxtil; os 20% remanescentes dividem-se entre papel, couro, alimentos e outros (HOLKAR et al., 2016; KENT; BOMMARAJU; BARNICKI, 2017). Burkinshaw (2016) apontou que os artigos têxteis mais consumidos mundialmente são produzidos com algodão e outras fibras celulósicas e, portanto, os corantes adequados a estas fibras são sintetizados em maior escala. Apesar da falta de dados precisos, o autor estimou que cerca de $1,6 \times 10^6$ toneladas destes corantes são produzidas anualmente. Na Tabela 1 é possível identificar que os corantes antraquinona e azo se adequam a uma maior variedade de fibras, o que explica o maior uso destes corantes no setor têxtil. A Figura 3 mostra as estruturas químicas base destes corantes, que variam entre si com a presença de diferentes ligantes aos anéis aromáticos.

Tabela 1. Classificação de corantes por classe química e aplicação.

| Fibra Corante | Celulósicas | | | | | Proteicas | | Ar- tifi- ciais | Poliamídicas | | | Poli- ésteres | | Poliacrílicas | | |
|------------------|-------------|---------|--------|--------|---------|-----------|----------|-----------------------|--------------|----------|-----------|------------------|-----------|---------------|----------|-----------|
| | Direto | Enxofre | Naftol | A tina | Reativo | Ácido | Mordente | Disperso | Ácido | Disperso | Catiónico | Disperso | Catiónico | Ácido | Disperso | Catiónico |
| Nitroso | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nitro | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Azo | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Azoico | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Estilbenzeno | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Carotenóide | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Triarilmetano | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Xanteno | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Acridina | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Quinolina | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Metina | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Tiazol | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Azina | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oxizina | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Tiazina | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sulfuroso | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Antraquinona | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Indigóide | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ftalocianina | | | | | | | | | | | | | | | | |

Fonte: adaptado de BELTRAME, 2000.

Figura 3. Estruturas químicas base dos corantes antraquinona e azo.



Fonte: elaborado pela autora.

O consumo de água durante a produção de tecidos impressiona: a cada kg de tecido tingido, entre 0,06 - 0,4 m³ de água são utilizados (HOLKAR et al., 2016; HU et

al., 2016b; LAQBAQBI et al., 2018). Na etapa de tingimento, a quantidade de corante perdido, ou seja, não fixado às fibras, pode chegar a 60% (HU et al., 2016a; SWATI; FARUQUI, 2018). Considerando-se tanto o volume gerado quanto a composição, os efluentes gerados pela indústria têxtil são considerados os mais poluentes ao meio ambiente, dentre todos os setores industriais (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

Quando atingem corpos hídricos, os corantes são facilmente perceptíveis mesmo em baixas concentrações. Sua presença em ambientes subaquáticos é problemática por diversos fatores: aumentam a turbidez, os parâmetros de DQO e DBO e diminuem o oxigênio dissolvido (OD), além de aumentar a potencial toxicidade (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002; PAŹDZIOR et al., 2017; SILVA et al., 2018). O aumento da turbidez em corpos d'água diminui a incidência de luz solar, prejudicando o processo de fotossíntese por plantas subaquáticas. Por consequência, a água possui menor quantidade de oxigênio dissolvido, essencial à manutenção de plantas nas proximidades e ao animais do meio (ABDELSAMAD et al., 2018; SWATI; FARUQUI, 2018; ZEN, 2016). Alguns estudos de toxicidade indicam que corantes podem ser alergênicos, carcinogênicos, mutagênicos e causar aumento na mortalidade de peixes, sendo, também, um potencial risco ao ser humano (BAE; FREEMAN, 2007; LIANG et al., 2018; ROVIRA; DOMINGO, 2019).

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu a Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, complementar à Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, com o objetivo de normatizar padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos. Na Seção II da Resolução mencionada, para a disposição de efluentes em águas doces, corantes provenientes de fontes antrópicas devem ser virtualmente ausentes e a DBO₅ deve ter sido reduzida em pelo menos 60%. Em contrapartida, efluentes têxteis são reportados com índices muito distantes da legislação, visto que apresentam cor visível e valores bastante elevados de turbidez e DBO₅ (BELTRAME, 2000; DE FREITAS, 2002; PIZATO et al., 2017).

Somando-se a alta estabilidade química dos corantes, conferida pela aromaticidade das moléculas, a baixa biodegradabilidade e a composição heterogênea dos efluentes têxteis, torna-se complexa a tarefa de adequar os mesmos à legislação (CALVETE, 2011; HASSAN; HAMEED, 2011). São necessárias, portanto, técnicas

eficientes na remoção de cor e matéria orgânica destes efluentes, um problema ambiental que requer atenção.

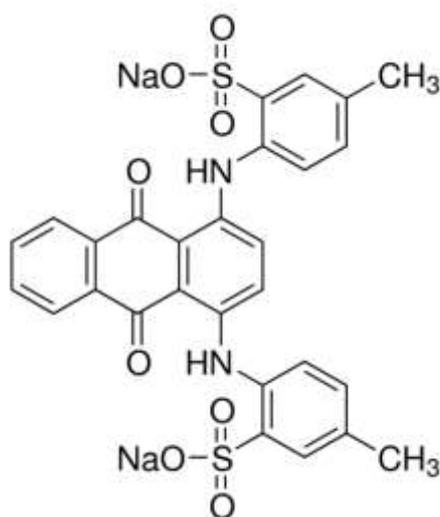
2.1.1.1. Acid Green 25

A classe dos corantes antraquinônicos é a segunda mais utilizada na indústria têxtil, ficando para trás apenas da classe dos corantes azo (KORDKANDI; ASHIRI, 2015). Um exemplo de corante desta classe é o Acid Green 25 (AG25) (Figura 4), que possui a estrutura 1,4-diaminoantraquinona, com dois grupos ácido sinfônico. Suas aplicações são variadas e incluem o tingimento de lã, poliamida sintética e seda, couro, tecido e, até mesmo, tinturas para cabelo (DÁVILA-JIMÉNEZ et al., 2015; RYBCZYŃSKA-TKACZYK et al., 2018).

As antraquinonas são reconhecidas por sua resistência ao desbotamento, especialmente frente à exposição à luz. Predominam em tons do azul ao verde, enquanto os corantes azo atingem tons sobretudo do amarelo ao vermelho. Apesar do custo mais baixo e maior rendimento, os corantes azo não possuem grupos cromóforos que atinjam tons azulados com a mesma qualidade, o que causa um elevado consumo de corantes antraquinônicos azuis e verdes pela indústria têxtil (GORDON; GREGORY, 1987).

Estudos referentes à toxicidade do AG25 são escassos e há consenso apenas a respeito de sua característica alergênica (DÁVILA-JIMÉNEZ et al., 2015; SCCS, 2013). Entretanto, muitos corantes semelhantes apresentam toxicidade aguda a seres subaquáticos. A alta solubilidade em água e a resistência à fotodegradação são os principais pontos de preocupação em relação ao corante: a descoloração de efluentes contendo o mesmo é de extrema importância. As propriedades do corante Acid Green 25 encontram-se na Tabela 2.

Figura 4. Estrutura molecular do corante Acid Green 25.



Fonte: Sigma-Aldrich

Tabela 2. Propriedades do corante Acid Green 25.

| Propriedade | Informação |
|---------------------|-----------------------------|
| N° CAS | 4403-90-1 |
| Fórmula molecular | $C_{28}H_{20}N_2Na_2O_8S_2$ |
| Massa molar | $622,58 \text{ g mol}^{-1}$ |
| Solubilidade (25°C) | Altamente solúvel |

Fonte: Sigma-Aldrich

2.1.2. Fármacos

Fármacos são substâncias orgânicas complexas e biologicamente ativas, desenvolvidas para a manutenção da saúde humana e animal através de efeitos específicos no organismo, mesmo em baixas dosagens (AL-KHAZRAJY et al., 2016; KATZUNG; TREVOR, 2017; LARINI, 2008) . A produção e consumo de medicamentos teve um aumento considerável desde a segunda metade do século XX, devido a uma soma de fatores como industrialização, crescimento populacional e aumento da expectativa de vida. Estima-se que, a nível global, pelo menos 3000 diferentes tipos de fármacos são comercializados para uso humano e veterinário (KERMIA; FOUIAL-DJEBBAR; TRARI, 2016; REHMAN et al., 2015; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

Compostos farmacêuticos são classificados de acordo com sua finalidade de tratamento. As classes mais consumidas são antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, β -bloqueadores, reguladores lipídicos e drogas psiquiátricas, dentre outras (PAPAGEORGIU; KOSMA; LAMBROPOULOU, 2016).

Quimicamente, podem ser estruturalmente específicos ou inespecíficos. São considerados específicos aqueles que exercem seu efeito biológico através de interações seletivas com alguma determinada biomacromolécula-alvo, como enzimas e receptores, em baixas concentrações. Nesta classe, englobam-se quase todas as classes de farmacológicas (antibióticos, β -bloqueadores, analgésicos, etc.). Os fármacos inespecíficos, por sua vez, dependem exclusivamente de suas características físico-químicas, como pKa e coeficiente de partição, e devem ser administrados em grandes doses para causar efeitos, como, por exemplo, os sedativos (BARREIRO; FRAGA, 2014).

As reações entre fármacos e receptores ocorrem através das interações químicas eletrostáticas e ligações covalentes com grupos funcionais específicos (KATZUNG; TREVOR, 2017). Ainda, o caráter lipofílico permite a passagem das moléculas por membranas celulares. Somando-se estes fatores, é possível compreender a origem de interações indesejadas entre medicamentos dispostos no meio ambiente e organismos não-alvo, como será discutido no tópico 2.1.2.1.

2.1.2.1. Fármacos no meio ambiente

O potencial impacto dos produtos farmacêuticos no meio ambiente começou a atrair a atenção dos cientistas na década de 1970, com a presença de antiparasitários e esteroides em corpos hídricos e, já na década de 1940, haviam indícios de que os antibióticos pudessem levar ao desenvolvimento da resistência bacteriana (COATS et al., 1976; HIGNITE; AZARNOFF, 1977; STUART et al., 2012).

A grande maioria dos fármacos não é completamente metabolizada pelo organismo, sendo parte excretada na forma inalterada ou na forma de metabólitos biologicamente ativos (LARINI, 2008). Compostos farmacêuticos em matrizes ambientais podem apresentar características como persistência, i.e., resistentes à

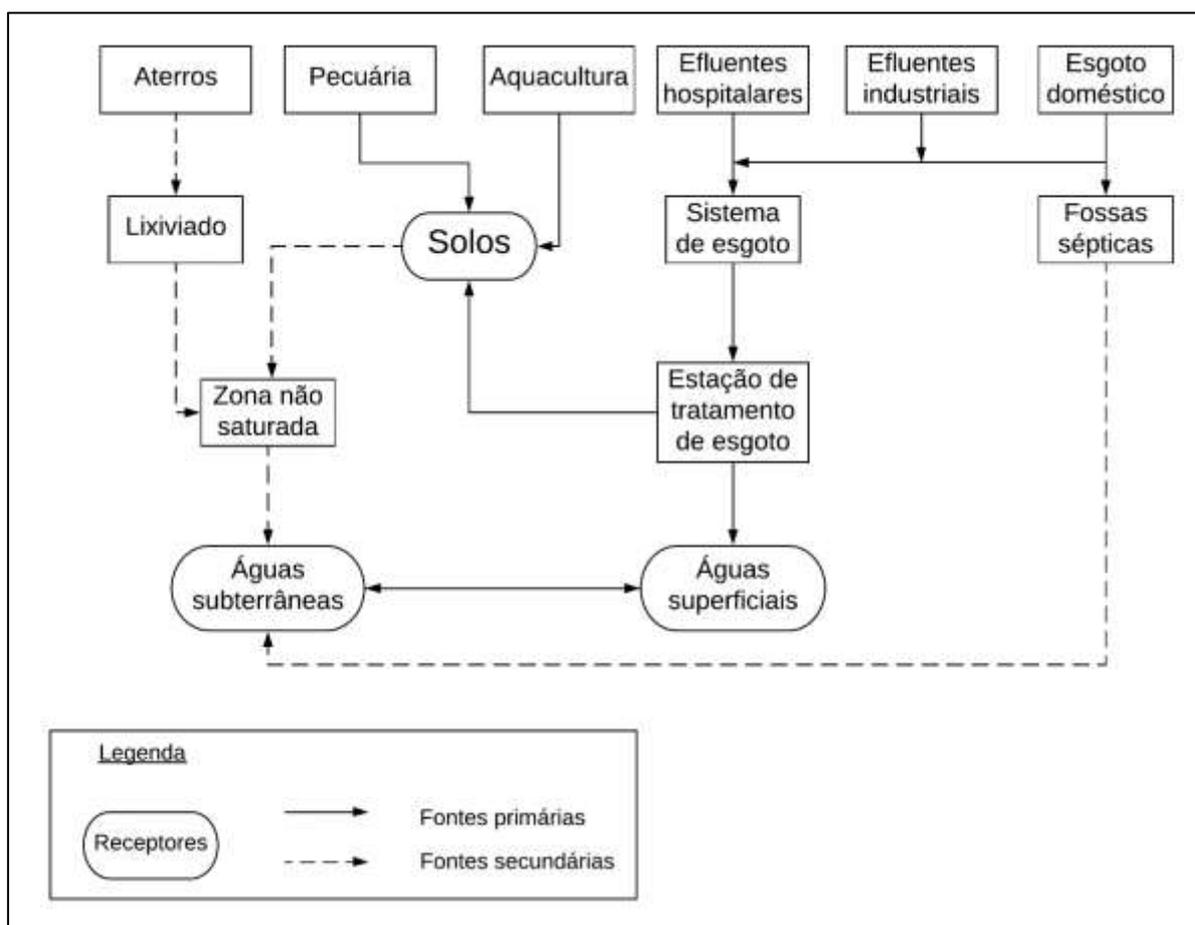
degradação no ambiente aquático, bioacumulação, consistindo na acumulação no tecido adiposo de organismos aquáticos, e potencial toxicidade (baixa DL_{50}) por efeitos diversos. Alguns compostos farmacêuticos são sabidamente biodegradáveis, em contrapartida, como são continuamente introduzidos no meio ambiente, são considerados substâncias pseudopersistentes e seus efeitos devem ser monitorados.

Como apresentam diferentes núcleos ionizáveis, característica do polimorfismo químico, as substâncias farmacológicas podem ser facilmente adsorvidas em solos e complexadas com metais, apresentando, também, fortes interações em misturas (FATTA-KASSINOS; MERIC; NIKOLAOU, 2011). Fármacos e hormônios podem atuar como disruptores endócrinos e modificar características reprodutivas de peixes, répteis, aves e mamíferos (BILA et al., 2007; PETRIE et al., 2016), diminuir a eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas, interagir com o sistema imunológico de animais marinhos, além de uma possível relação com o aumento na incidência de câncer de mama, próstata e testículos em humanos (ESPLUGAS et al., 2007; RASHEED et al., 2018). Por sua vez, o elevado consumo de antibióticos é relacionado diretamente com a resistência bacteriana (IMRAN; DAS; NAIK, 2019; LEONARD et al., 2015).

A evolução de técnicas analíticas - extração em fase sólida, cromatografia gasosa ou líquida acoplada a espectrometria de massas - permitiu a detecção e quantificação destes compostos em diferentes matrizes aquosas, tais como rios, estações de tratamento de água e esgoto e efluentes hospitalares, em concentrações que variam de $ng L^{-1}$ a $\mu g L^{-1}$ (ESPLUGAS et al., 2007; TERNES, 2001; VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2012).

A compreensão das rotas que ocasionam a presença destes poluentes em corpos hídricos é essencial na prevenção e no desenvolvimento de tecnologias para a remoção dos mesmos. Na Figura 5 é exibido um esquema simplificado do percurso dos fármacos, desde as fontes geradoras até o meio ambiente.

Figura 5. Rota dos fármacos no meio ambiente.



Fonte: adaptado de LI, 2014.

Na Figura 5 é possível observar que são variadas as origens dos fármacos no meio ambiente, em solos e matrizes hídricas. As fontes poluidoras podem ser consideradas pontuais ou difusas. Fontes pontuais são aquelas que introduzem contaminantes em maiores quantidades e em localizações específicas, como efluentes industriais e hospitalares e fossas sépticas. As fontes difusas, por sua vez, são geograficamente inespecíficas, com descartes de pequenas quantidades de contaminantes ao longo do tempo, a exemplo de lixiviado de aterros, descarte incorreto de medicamentos e esgotamento sanitário (LAPWORTH et al., 2012; LI, 2014).

Os fármacos e seus metabólitos são continuamente introduzidos na corrente de esgoto sanitário através da excreção, junto a fezes e urina, e também pela disposição inadequada de conteúdo com validade expirada. Desta forma, são detectados tanto antes quanto após o tratamento, podendo retornar ao ciclo de consumo (HALLING-SØRENSEN et al., 1998; VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2012; VIGNESH;

MUTHUKUMAR; ARTHUR JAMES, 2012). Na medicina veterinária, os antibióticos são utilizados no tratamento de doenças e também como melhoradores da eficiência alimentar e promotores de crescimento, a exemplo de incubadoras de camarões e lagoas de criação de peixes e em abatedouros de aves e suínos (SARMAH; MEYER; BOXALL, 2006).

Efluentes hospitalares apresentam concentrações mais elevadas de fármacos, visto que o consumo dos mesmos é intensificado neste ambiente (BITTERMAN et al., 2016; CASAS et al., 2015; DAOUK et al., 2016; SOUZA, 2016; SOUZA et al., 2018a; VERLICCHI et al., 2010). Como exemplo de um único hospital, Souza e Féris (2017) avaliaram o consumo de fármacos no Hospital de Clínicas de Porto Alegre, que possui um total de 842 leitos. Avaliando os dados de 2012 a 2014, observaram que a quantidade de antibióticos administrada apenas cresceu ao longo dos anos, atingindo a marca de cerca de 190 kg de piperacilina e 159 kg de ampicilina utilizados em 2014.

A indústria farmacêutica merece especial destaque devido à geração de efluentes complexos, com concentrações muito superiores a outras fontes pontuais de descarte de fármacos: em muitas empresas do setor, correntes aquosas são descartadas diretamente na rede de esgoto (CARDOSO; PORCHER; SANCHEZ, 2014; REHMAN et al., 2015).

Courtier, Cadiere e Roig (2019) reportaram que o ciclo de vida dos fármacos consiste em três etapas distintas: desenvolvimento e produção (indústria), uso farmacêutico (prescrição, consumo e descarte) e comportamento ambiental (tratamento, monitoramento, controle). Segundo os autores, é possível atuar nas três fases do ciclo de vida de fármacos para reduzir o impacto ambiental dos mesmos, que já é detalhado na literatura: pesquisa e produção de fármacos facilmente biodegradados a metabólitos inertes, com o mesmo efeito terapêutico, criação de programas de informação e educação da população acerca dos riscos diversos pelo consumo desenfreado de fármacos, desenvolvimento de métodos de tratamento de efluentes com baixa pegada de carbono, entre outros. O tratamento de efluentes ainda é a medida mais facilmente aplicável a curto prazo, mas deve ser combinada com políticas preventivas para que tanto a população quanto o meio ambiente sigam saudáveis.

2.1.2.2. Antibióticos e resistência bacteriana

Antibióticos são substâncias naturais ou sintéticas, responsáveis pela inibição e morte de bactérias, fungos e parasitas. Estima-se que há cerca de 250 tipos diferentes de antibióticos para uso humano e veterinário e são classificados pelo grupo funcional característico (β -lactâmico, tetraciclina, sulfonamida, quinolona, etc.) que participa do mecanismo de ação do mesmo (GUIMARÃES; DA SILVA MOMESSO; PUPO, 2010; KÜMMERER, 2009a).

A resistência aos antibióticos é considerada uma consequência natural da evolução Darwiniana, e já havia sido predita por Alexander Fleming em 1946, quando recebeu o prêmio Nobel por, justamente, ter descoberto a penicilina (BARTLETT; GILBERT; SPELLBERG, 2013; NOBEL PRIZE, [s.d.]). Ao passo em que as mutações espontâneas, recombinação e transferência gênica são consideradas as principais causas naturais deste efeito indesejado, há indicações na literatura de que concentrações subletais de antibióticos podem ser responsáveis por acelerar o processo (RODRÍGUEZ-ROJAS et al., 2013). O fenômeno ocorre através de diferentes mutações gênicas, como aumento de radicais livres nas células, modificações diretas no DNA ou nas enzimas DNA-polimerase, além de desequilibrar o metabolismo de nucleotídeos intracelulares (COX; WRIGHT, 2013; KÜMMERER, 2009b; LIEBERMAN, 2003).

Entre as décadas de 50 e 70, mais de 20 diferentes classes de antibióticos foram descobertas e, desde então, apenas duas novas categorias foram colocadas no mercado. O declínio em novas descobertas farmacológicas, inversamente proporcional ao desenvolvimento da resistência patogênica, coloca em risco o combate a diversas infecções e alarma a ciência (BARTLETT; GILBERT; SPELLBERG, 2013; CARVALHO; SANTOS, 2016). As penicilinas, por exemplo, ainda são o pilar do tratamento de infecções por *Staphylococcus aureus*. Em contrapartida, apenas 20% das cepas de *Staphylococcus* permanecem sensíveis a esses antibióticos (BAL; GOULD, 2005), causando um aumento de até 40% da chance de óbito de pacientes infectados com as variantes β -lactâmico-resistentes do microrganismo (CECCHINI; LANGER; SLAWOMIRSKI, 2015).

A Comissão Europeia geriu diversos projetos e ações para mitigar a resistência microbiana (EUROPEAN COMMISSION, 2011; EUROPEAN UNION, 2008, 2013; SCCS, 2013). O Órgão Britânico de Inspeção de Resistência Antimicrobiana (*UK Review*

on *Antimicrobial Resistance*) publicou em relatório de 2016 dados alarmantes: estima-se que 700.000 mortes ocorrem anualmente devido a infecções por bactérias resistentes a antibióticos e, caso não se obtenha um controle destes patógenos, até 2050 os óbitos pelo mesmo motivo podem chegar a 10 milhões (PROIA et al., 2018; ROBINSON et al., 2016).

No Brasil, a ANVISA (2011) publicou a medida RDC nº 20/2011 no ano de 2011, com o intuito de regulamentar a venda de 119 antibióticos exclusivamente por retenção de receita médica válida. Alguns pontos que motivaram a ação foram os dados do relatório do instituto IMS Health, acerca da movimentação de espantosos R\$1,6 bilhões pelo comércio de antibióticos no país e a estimativa da OMS de que mais de 50% das prescrições de antibióticos no mundo são incorretas (ANVISA, 2010).

Uma das consequências ambientais decorrentes do elevado consumo de antibióticos é a detecção dos mesmos em corpos hídricos. Na Tabela 3, é possível comparar a concentração de antibióticos recorrentemente detectados em matrizes aquosas diversas, como amoxicilina (AMX), ampicilina (AMP), ciprofloxacina (CPX), penicilina G (PEN-G), ofloxacina (OFX), sulfametoxazol (SMZ), tetraciclina (TCL), e trimetoprim (TMP).

Tabela 3. Concentração média de antibióticos detectados em matrizes aquosas.

| Antibiótico | Matriz | Conc. média (ng L⁻¹) | Referência |
|--------------------|---------------------------------|--|--------------------------|
| AMX | Efluente industrial (Espanha) | 5900 | BENITO-PEÑA et al., 2006 |
| | ETE (Espanha) | 4200 | BENITO-PEÑA et al., 2006 |
| | Efluente farmacêutico (China) | (19,5-24).10 ⁶ | HUANG et al., 2018 |
| | Efluente hospitalar (Austrália) | 90-900 | WATKINSON et al., 2009 |
| | ETE (Austrália) | (1,4-6,94).10 ³ | WATKINSON et al., 2009 |
| | ETE (Irã) | 95-586 | MIRZAEI et al., 2018 |

Continua

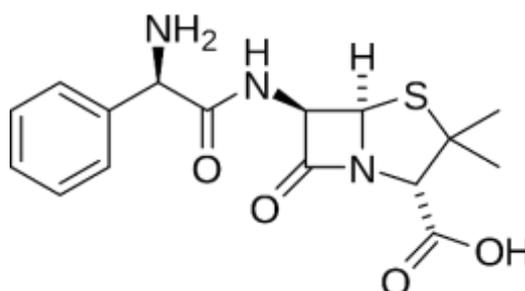
Conclusão

| | | | |
|-------|--------------------------------------|------------------------------|--|
| | Efluente industrial (Espanha) | 5700 | BENITO-PEÑA et al., 2006 |
| | ETE (Espanha) | 3700 | BENITO-PEÑA et al., 2006 |
| | ETE (Grécia) | n.d.-1805 | PAPAGEORGIOU; KOSMA; LAMBROPOULOU, 2016 |
| AMP | Efluente farmacêutico (China) | (8,78-10,52).10 ⁶ | HUANG et al., 2018 |
| | Rio (África do Sul) | 200-670 | AGUNBIADE; MOODLEY, 2014 |
| | Efluente hospitalar (Taiwan) | 100-117 | LIN; TSAI, 2009 |
| | Efluente farmacêutico (Taiwan) | 85-89 | LIN; TSAI, 2009 |
| | Rio (Taiwan) | 74-80 | LIN; TSAI, 2009 |
| | ETE (Grécia) | n.d. – 591 | PAPAGEORGIOU; KOSMA; LAMBROPOULOU, 2016 |
| CPX | Rio (África do Sul) | 700-2340 | AGUNBIADE; MOODLEY, 2014 |
| | Efluente farmacêutico (Vietnam) | 410 | THAI et al., 2018 |
| | Efluente hospitalar (Austrália) | (2,5-15).10 ³ | WATKINSON et al., 2009 |
| | ETE (Portugal) | n.d.-9800 | PEREIRA et al., 2015 |
| | Efluente-viveiro de aves (EUA) | (1,1-43).10 ³ | CHA; CARLSON, 2018 |
| PEN-G | Efluente farmacêutico | 97-111 | LIN; TSAI, 2009 |
| | ETE (Irã) | 17-36 | MIRZAEI et al., 2018 |
| | Efluente farmacêutico (Vietnam) | 850 | THAI et al., 2018 |
| OFX | Efluente hospitalar (Suécia) | 200-7600 | LINDBERG et al., 2004 |
| | Rio (China) | 308 | HUANG et al., 2019 |
| | Rio (Austrália) | 8-2000 | WATKINSON et al., 2009 |
| SMZ | Efluente hospitalar (Suécia) | 400-12800 | LINDBERG et al., 2004 |
| | Rio (China) | 690 | (JIA et al., 2018) |
| | Rio (África do Sul) | 500-1650 | AGUNBIADE; MOODLEY, 2014 |
| TCL | Efluente-criadouro de porcos (China) | (34-45).10 ³ | ZHANG et al., 2018 |
| | Rio (China) | 101 | (HUANG et al., 2019) |
| | Rio (China) | 854 | JIA et al., 2018 |
| | ETE (Irlanda) | 49 | MCENEFF et al., 2014 |
| TMP | Efluente farmacêutico (Vietnam) | 1070 | THAI et al., 2018 |
| | -Efluente hospitalar (Suécia) | 600-7600 | LINDBERG et al., 2004 |

2.1.2.3. Ampicilina

A ampicilina (AMP), ou D-(-)- α -Aminobenzilpenicilina (Figura 6), é um antibiótico de amplo espectro, representante da classe das penicilinas semissintéticas. Neste grupo, estão incluídas também a amoxicilina, a penicilina G, a cloxacilina, a oxacilina e as cefalosporinas. Quimicamente, as substâncias citadas são muito semelhantes, tendo como principal característica um anel β -lactâmico (CHA; CARLSON, 2018; LARA et al., 2012). As propriedades da ampicilina encontram-se na Tabela 4.

Figura 6. Estrutura molecular da ampicilina.



Fonte: SIGMA-ALDRICH, 2019

Tabela 4. Propriedades da ampicilina.

| Propriedade | Informação |
|---------------------|---|
| N° CAS | 69-53-4 |
| Fórmula molecular | C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄ S |
| Massa molar | 349,40 g mol ⁻¹ |
| Solubilidade (25°C) | 50 g L ⁻¹ |

Fonte: SIGMA-ALDRICH.

A ampicilina é empregada no tratamento humano e veterinário de infecções diversas e sua versatilidade acarreta em um consumo elevado no mundo inteiro (ARSAND et al., 2018; DAOUD et al., 2017; MITSUBOSHI; TSUGITA, 2018; SOUZA; FÉRIS, 2017). A metabolização da ampicilina nos organismos é incompleta: até 80% é excretado de forma inalterada e muitos de seus metabólitos permanecem biologicamente ativos mesmo em baixas concentrações (AGA et al., 2016; KÜMMERER, 2003; LIN; TSAI, 2009). Devido a essas circunstâncias, o fármaco tem sido detectado desde os anos

90 em diferentes matrizes (BALAKRISHNA et al., 2017; HALLING-SØRENSEN et al., 1998; KUMAR et al., 2005), como é possível verificar na Tabela 3.

2.1.3. Produtos de cuidado pessoal

Produtos de cuidado pessoal (PCPs) incluem diversos itens como sabonetes, loções, pasta de dente, perfumes, cosméticos e protetor solar. (MONTES-GRAJALES; FENNIX-AGUDELO; MIRANDA-CASTRO, 2017). Os PCPs possuem em sua composição óleos, surfactantes, bactericidas, compostos de alto peso molecular, absorvedores de radiação ultravioleta, agentes sequestrantes, pigmentos e fragrâncias, dentre outros (YAMAGUCHI et al., 2017).

O mercado dos produtos de higiene pessoal em geral cresce a cada ano, independentemente da situação econômica do país avaliado. O Brasil, por exemplo, é o 4º maior consumidor de PCPs, tendo movimentado cerca de US\$32,1 bilhões somente no ano de 2017, ficando atrás apenas de Estados Unidos, China e Japão (COSMETIC INNOVATION, [s.d.]).

De acordo com a organização não lucrativa EWG (*Environmental Working Group*) (2016), as mulheres utilizam, em média, cerca de 12 diferentes produtos de cuidado pessoal, se expondo a mais de 150 substâncias diferentes, e os homens utilizam, em média, cerca de 6 diferentes PCPs diariamente, ficando sob a exposição de mais de 80 diferentes substâncias (EWG, [s.d.]). Em geral, todas as substâncias presentes na composição de PCPs são consideradas pela legislação seguras, entretanto, na literatura, há uma divergência de opiniões.

Essas substâncias podem ser classificadas, a exemplo dos fármacos, como contaminantes emergentes, visto que têm sido frequentemente detectadas em corpos hídricos e já são relacionadas a efeitos tóxicos e alergênicos em diversos organismos (BIEL-MAESO; CORADA-FERNÁNDEZ; LARA-MARTÍN, 2018; HSIEH et al., 2019; WIECK; OLSSON; KÜMMERER, 2018). Diferentemente dos fármacos, componentes de PCPs são muito pouco regulados e monitorados até o ano de 2019, até mesmo pela FDA (*U.S. Food and Drug Administration*) (NGUYEN et al., 2018) e a União Europeia.

Wieck, Olsson e Kümmerer (2018) realizaram um estudo acerca da detecção de biocidas em correntes de esgoto doméstico de duas diferentes ruas residenciais,

localizadas no município de Schleswig-Holstein, Alemanha. Ao longo de um ano de coletas de amostras, os pesquisadores mapearam a detecção constante de pelo menos 14 compostos, entre eles cloreto de benzalcônio (surfactante e biocida), icarina (repelente) e triclosan (bactericida), em concentrações de até 7 mg⁻¹, com destaque para o cloreto de benzalcônio.

Outros autores realizaram estudos acerca da detecção e quantificação de PCPs em outras matrizes ambientais e urbanas, como águas subterrâneas de área agrícola (LEE et al., 2019), águas superficiais (MONTES-GRAJALES; FENNIX-AGUDELO; MIRANDA-CASTRO, 2017), estações de tratamento de esgoto (BALAKRISHNA et al., 2017; BIEL-MAESO; CORADA-FERNÁNDEZ; LARA-MARTÍN, 2018; ÖSTMAN et al., 2017) e lodos gerados após o tratamento de esgoto (ÖSTMAN et al., 2017; VERLICCHI; ZAMBELLO, 2015), dentre tantas outras. O que pode ser observado continuamente nos trabalhos da área é a complexa variedade de PCPs descartados – direta ou indiretamente – no meio ambiente e a potencialidade para causarem efeitos indesejados na natureza.

2.1.3.1. Surfactantes

Dentre a grande quantidade de compostos presentes em PCPs, os surfactantes chamam a atenção pelo grande volume consumido por diferentes setores das indústrias química e farmacêutica (CLARA et al., 2007; TRAVERSO-SOTO et al., 2015).

Surfactantes consistem em compostos extremamente versáteis devido à solubilidade em substâncias polares e apolares. São agentes de superfície, diminuindo a tensão superficial dos líquidos, o que provoca a formação de espumas e umidificação de sólidos. Por diminuírem a tensão superficial, podem facilitar ao colapso de células e atuar como biocidas. Essas características levam a aplicações como detergentes, emulsificantes, dispersantes, conservantes e umidificantes. As moléculas dos surfactantes são estruturadas com uma cadeia carbônica apolar lipofílica e um ou mais grupos polares, responsáveis pela hidrofiliabilidade (CULLUM, 1994; JURADO et al., 2013).

Os surfactantes são classificados de acordo com sua parte hidrofílica (CULLUM, 1994) e suas principais classes são:

- Surfactantes aniônicos: a parte hidrofílica possui carga negativa. Exemplos: sabões, ácidos carboxílicos, alquil sulfatos, grupos sulfônicos;
- Surfactantes não-iônicos: a parte da molécula é neutra. Exemplos: dietanol aminas, álcoois graxos etoxilados;
- Surfactantes catiônicos: a parte hidrofílica da molécula possui carga positiva. Exemplos: sais de alquil trimetil amônio e sais de alquil dimetil benzil amônio.

A demanda global por surfactantes no ano de 2010, incluindo todas as classes, foi de mais de 12 milhões de toneladas, com estimativa de crescimento contínuo (BRYCKI; WALIGÓRSKA; SZULC, 2014). Somente os sais quaternários de amônio, surfactantes catiônicos, representam no mínimo 10% da produção e são, portanto, substâncias consumidas e descartadas em grande volume (BERGERO; LUCCHESI, 2018). Como consequência, estes contaminantes orgânicos são facilmente detectados em matrizes ambientais e/ou relacionados a efeitos adversos, como elevada toxicidade em plantas e seres vivos (CHRISTEN et al., 2017; KAZEMI et al., 2018; LÉMERY et al., 2015; XUE et al., 2004).

Na Tabela 5 constam dados sobre a detecção de diferentes surfactantes que frequentemente são lançados em corpos hídricos e efluentes: cloretos de benzalcônio (BZK), compostos dialquil dimetil amônio (DDA), compostos alquil trimetil amônio (ATA) e nonilfenóis (NNF).

Tabela 5. Concentração média de surfactantes detectados em matrizes aquosas.

| Surfactante | Matriz | Conc. média (ng L ⁻¹) | Referência |
|-------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| | Lodo de esgoto (Suécia) | 3,51.10 ⁵ | ÖSTMAN et al., 2017 |
| | Hospital (Áustria) | 2,8.10 ⁶ | KREUZINGER et al., 2007 |
| | Efluente de lavanderia (Áustria) | 2,1.10 ⁶ | KREUZINGER et al., 2007 |
| | ETE (Áustria) | 4100 | KREUZINGER et al., 2007 |
| BZK | Esgoto doméstico (Alemanha) | 4,74 | WIECK; OLSSON; KÜMMERER, 2018 |
| | ETE (Áustria) | 1,3.10 ⁵ | MARTÍNEZ-CARBALLO et al., 2007b |
| | ETE (Austrália) | 1,8.10 ⁴ | SHAREEF; WILLIAMS; KOOKANA, 2010 |
| | Sedimentos de estuários (China) | 1050 | LI et al., 2014 |

Continua

| | | | Conclusão |
|-----|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| DDA | Hospital (Áustria) | 4523 | ÖSTMAN et al., 2017 |
| | ETE (Áustria) | 2,1.10 ⁵ | KREUZINGER et al., 2007 |
| | Lavanderia industrial (Áustria) | 8,7.10 ⁴ | KREUZINGER et al., 2007 |
| | ETE (Áustria) | 1,4.10 ⁴ | MARTÍNEZ-CARBALLO et al., 2007b |
| | Sedimentos de estuários (China) | 7700 | LI et al., 2014 |
| ATA | ETE (Suécia) | 1,16.10 ⁴ | ÖSTMAN et al., 2017 |
| | ETE (Áustria) | 9100 | MARTÍNEZ-CARBALLO et al., 2007b |
| | ETE (Áustria) | 6,8.10 ⁴ | CLARA et al., 2007 |
| | Sedimentos de estuários (China) | 2010 | LI et al., 2014 |
| NNF | ETE (EUA) | 511 | YU; WU; CHANG, 2013 |
| | ETE (China) | 3,1.10 ⁴ | PENG et al., 2008 |
| | Rio (China) | 667 | ZHANG; LI; CHEN, 2014 |
| | ETE (Áustria) | 2,3.10 ⁴ | CLARA et al., 2007 |
| | Lagoa (Espanha) | 2,8.10 ⁴ | TRAVERSO-SOTO et al., 2015 |
| | Estuário (EUA) | 2,4.10 ⁴ | LARA-MARTÍN et al., 2014 |

2.1.3.2. Cloreto de benzalcônio

O cloreto de benzalcônio (BZK) (Figura 7) é uma mistura de cloretos de alquil benzil dimetil amônio (sais quaternários de amônio), com grupos alquila de 8 a 18 átomos de carbono, altamente solúvel em água, acetona e álcoois (MADSEN et al., 2001).

É um composto versátil, sendo empregado como agente antibacteriano e biocida em uma variedade de produtos farmacêuticos e hospitalares, tais como: colírios, descongestionantes nasais, cremes e sabonetes para o rosto, formulações para tratamento de acne, protetores solares, loções infantis, desodorantes, umectantes, analgésicos e álcool gel, dentre outros. Em adição, consta também na composição de produtos de limpeza e sabões, como surfactante (BOETHLING, 1984; HEGSTAD et al., 2010; MARTÍNEZ-CARBALLO et al., 2007; XUE et al., 2004).

A ação bactericida do cloreto de benzalcônio deve-se à desnaturação de proteínas e consequente rompimento da parede citoplasmática de células. Em geral, biocidas atuam com uma ação mais ampla do que os antibióticos, pois tendem a ter múltiplos alvos

(bactérias, leveduras, mofo, algas e vírus lipofílicos) ao invés de causar efeitos intracelulares específicos (MCDONNELL; RUSSELL, 1999).

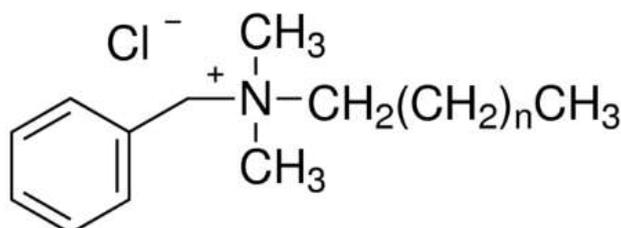
Seu alto consumo em diversos setores de atividade antropogênica resulta em sua detecção no meio ambiente, sobretudo em corpos hídricos (ZHANG et al., 2011). De acordo com Boethling (1984), o BZK e outros sais quaternários de amônio são detectados em efluentes hospitalares (KÜMMERER et al., 1997), esgotos (ÖSTMAN et al., 2017; SÜTTERLIN et al., 2007; WIECK; OLSSON; KÜMMERER, 2018) e corpos hídricos (ZHANG et al., 2015) há pelo menos quatro décadas, em concentrações da ordem de mg L^{-1} , como pode ser observado na Tabela 5. Em sistemas de lodos ativados, por exemplo, estes compostos podem atuar significativamente na inibição dos microrganismos presentes no meio (ISMAIL; TEZEL; PAVLOSTATHIS, 2010).

Segundo Tezel e Pavlostathis (2015), o BZK e outros sais quaternários de amônio são biodegradáveis sob condições aeróbias e a presença de suas moléculas integrais flutua ao longo do tempo em corpos hídricos. O resultado dessa variação é a exposição dinâmica dos microrganismos a diferentes concentrações dos compostos (concentração não inibitória, mínima inibitória, sub inibitória e inibitória), com predominância de valores sub inibitórios. A consequência deste comportamento é a resistência bacteriana tanto de patógenos quanto de não patógenos (AKIMITSU et al., 1999; HEGSTAD et al., 2010; KUMMERER; AL-AHMAD; HENNINGER, 2002).

Os efeitos tóxicos do cloreto de benzalcônio têm sido extensivamente reportados na literatura, questionando sua segurança e descarte no meio ambiente. No relatório da Agência de Proteção Ambiental Dinamarquesa de 2001 (MADSEN et al., 2001) é indicada a toxicidade aquática aguda do BZK, com DL_{50} abaixo de 1 mg L^{-1} para a alga verde *Chlorella pyrenosa* e para o peixe sol (*Lepomis gibbosus*). Os estudos de Khan et al. (2015, 2017, 2018) estimaram efeitos do BZK como a genotoxicidade em eucariontes em baixas concentrações ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) e influência no crescimento e absorção de nutrientes por plantas vasculares, enquanto Boethling reportou a genotoxicidade em células vegetais e de mamíferos oriundas pelo contato com o surfactante. Os estudos de Melin e colaboradores (2016) apontaram que a exposição ao BZK e outros sais quaternários de amônio provocou a diminuição na fertilidade de ratos fêmeas e machos, interferindo no sistema reprodutivo de ambos. Efeitos já conhecidos em seres humanos são a sensibilidade dermatológica e alergias severas (ANDERSON; MEADE, 2014).

As consequências da presença de BZK no meio ambiente ainda não são totalmente conhecidas, mas os estudos existentes apontam a necessidade da prevenção e remoção do mesmo de corpos hídricos. A Figura 7 apresenta a estrutura molecular do cloreto de benzalcônio, seguida da Tabela 6, com suas propriedades físico-químicas.

Figura 7. Estrutura molecular do cloreto de benzalcônio.



Fonte: Sigma-Aldrich

Tabela 6. Propriedades do cloreto de benzalcônio (mistura).

| Propriedade | Informação |
|---------------------|--------------------------------------|
| N° CAS | 63449-41-2 |
| Fórmula molecular | $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2(C_nH_{2n+1})Cl$ |
| Massa molar | $348,4 \text{ g mol}^{-1}$ |
| Solubilidade (25°C) | 100 g L^{-1} |
| Composição | n=10 (70%); n=12 (30%) |

Fonte: SIGMA-ALDRICH

2.2. Tratamento de água e efluentes

Há uma grande variedade de contaminantes que ameaçam a qualidade das águas e, portanto, a saúde humana e animal. Para garantir um padrão de qualidade e segurança nos processos de potabilização de água e descarte de efluentes, as legislações tendem a ficar cada vez mais rígidas, exigindo processos cada vez mais eficientes (DEZOTTI, 2008; GOMES et al., 2017).

Diferentes matrizes implicam em diferentes tipos de tratamento, ou, para um mesmo método de tratamento, a aplicação de condições distintas para que se obtenha um resultado satisfatório, como será abordado no item 4. As classes de contaminantes estudadas no presente trabalho advêm de diferentes origens: corantes, fármacos e

produtos de cuidado pessoal e há muitas técnicas de remoção dos mesmos reportados na literatura.

Corantes estão presentes majoritariamente em efluentes industriais dos setores têxtil e alimentício, incorporados a matrizes complexas e de alta carga de matéria orgânica (LAFI et al., 2018; PIZATO et al., 2017). Os fármacos e os produtos de cuidado pessoal podem ser vistos sob duas perspectivas: como parte de efluentes industriais farmacêuticos e efluentes hospitalares, em concentrações elevadas, ou como contaminantes recalcitrantes no meio ambiente, sendo detectados em estações de tratamento e corpos hídricos em baixas concentrações (HALLING-SØRENSEN et al., 1998; PENG et al., 2008; TERNES, 2001; TRAVERSO-SOTO et al., 2015; VERLICCHI; ZAMBELLO, 2015).

Os tratamentos denominados convencionais, aplicados em estações de tratamento de água, esgoto e efluentes, geralmente não são suficientes na remoção eficaz de poluentes das classes estudadas (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011; FATTA-KASSINOS; MERIC; NIKOLAOU, 2011; LIANG et al., 2014; TAHERAN et al., 2018). Estes tratamentos englobam os processos físico-químicos, de decantação, coagulação-floculação e flotação, além do tratamento secundário por tratamento biológico (LUO et al., 2014; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015).

Técnicas complementares de tratamento avançado (terciário) foram desenvolvidas para melhorar a eficiência de remoção de contaminantes. As técnicas de tratamento terciário podem atuar pela transferência de fase dos poluentes, como é o caso dos processos de adsorção e separação por membranas, ou pela destruição química dos compostos, através de processos oxidativos avançados (GRANDCLÉMENT et al., 2017; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

A escolha da técnica mais adequada deve ser criteriosa, pois cada processo oferece diferentes vantagens e desvantagens. Apesar de eficientes, os processos de transferência de fase apresentam a desvantagem de geração de lodo e resíduos sólidos que devem ser descartados corretamente, agregando custos no tratamento de efluentes (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010). Em contrapartida, os processos oxidativos avançados (POA) são técnicas consideradas mais limpas pela não geração de lodos, salvo exceções, tempos curtos de operação e degradação dos poluentes em moléculas menores e de maior

biodegradabilidade (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018). Ainda não são difundidos em muitos países, devido ao custo inicial de instalação e maior complexidade de operação e controle, mas sua eficiência e abrangência sugerem a potencialidade dos mesmos para tratar efluentes de vários tipos e complexidades (BENITEZ et al., 2011; MIKLOS et al., 2018). Estes processos podem ser homogêneos ou heterogêneos, contando com a interação entre diferentes agentes para otimizar a geração de radicais hidroxila, como pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7. Diferentes Processos Oxidativos Avançados.

| Processos | Homogêneos | Heterogêneos |
|-------------------------|--|--|
| Fotoquímicos | H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV) O ₃ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV | Fotocatálise heterogênea (TiO ₂ /UV) |
| Não fotoquímicos | O ₃ /OH ⁻ O ₃ /H ₂ O ₂ Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) O ₃ /catalisador homogêneo | O ₃ /catalisador heterogêneo |

Fonte: adaptado de DEZOTTI, 2008.

As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam estudos relacionados na literatura sobre a degradação por processos oxidativos avançados de corantes antraquinona, incluindo o AG25, de antibióticos β-lactâmicos, incluindo a AMP, e do cloreto de benzalcônio, respectivamente. Estão ilustradas as técnicas, condições experimentais e resultados obtidos pelos autores.

Tabela 8. Compilação de trabalhos sobre degradação de Acid Green 25 e corantes antraquinona por Processos Oxidativos Avançados.

| Corante | Técnica | Matriz | Condições Experimentais | Degradação | Mineralização | Referência |
|---|--|-------------------|--|------------|---------------|---------------------------------------|
| Acid Green 25 | Foto-Fenton heterogêneo com argila modificada com Fe | Solução sintética | Co:50 mg L ⁻¹ ; t:20 min; pH 3; [sólido]:1,25 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]:6,7 mM | 99% | - | AZMI et al., 2014 |
| Acid Green 25 | Fotocatálise com TiO ₂ comercial | Solução sintética | Co:20 mg L ⁻¹ ; t:60 min; pH natural; [sólido]:200 mg L ⁻¹ ; Lâmpada 40 W 360 nm | 100% | 90% | FABBRI; CALZA; PREVOT, 2010 |
| Acid Green 25 | Fotocatálise com TiO ₂ imobilizado em caroço de abacate carbonizado | Solução sintética | Co:50 mg L ⁻¹ ; t:150 min; pH natural; [sólido]:2000 mg L ⁻¹ ; Lâmpada 5,5 W 254 nm | 90% | - | DÁVILA-JIMÉNEZ et al., 2015 |
| Acid Green 25 | Ozonização | Solução sintética | Co:100 mg L ⁻¹ ; t: 3 min; pH 7,3; taxa de ozônio: 1,6 g h ⁻¹ | ~70% | - | KORDKANDI; ASHIRI, 2015 |
| Reactive Blue 19 | Ozonização | Solução sintética | Co:800 mg L ⁻¹ ; t: 90 min; pH 10; fluxo gás: 0,08 L min ⁻¹ | 100% | 17% | TEHRANI-BAGHA; MAHMOODI; MENER, 2010. |
| Reactive Brilliant Blue; Cationic Blue; Direct Fast Blue | Ozonização | Solução sintética | Co:300 mg L ⁻¹ ; t:40 min; taxa de ozônio: 3g h ⁻¹ | 96-99,8% | 16-30% | LIU; LUO; WEI, 2007 |

Tabela 9. Compilação de trabalhos sobre degradação de ampicilina e amoxicilina por Processos Oxidativos Avançados.

| Antibiótico | Técnica | Matriz | Condições Experimentais | Degradação | Mineralização | Referência |
|--------------------|--|-------------------|---|------------|-----------------------|-----------------------------|
| Ampicilina | Fotocatálise com nanopartículas La/Cu/Zr | Solução sintética | Co:50 mg L ⁻¹ ; t:240 min; [La/Cu/Zr]: 500 mg L ⁻¹ ; Luz solar Intensidade: 28x103 lx | 86% | - | SHARMA et al., 2018 |
| Ampicilina | UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ | Solução sintética | Co:105 mg L ⁻¹ ; t:30min; pH 5; [TiO ₂]: 1,0 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]: 100 mg L ⁻¹ ; Lâmpada 6 W, 365 nm | 100% | - | ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010 |
| Ampicilina | Foto-Fenton solar | Solução sintética | Co:0,1 mg L ⁻¹ ; pH 3; t:30min [Fe ²⁺]:5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]:50mg L ⁻¹ | 100% | - | IOANNOU-TTOFA et al., 2019 |
| Ampicilina | Foto-Fenton | Solução sintética | Co:105 mg L ⁻¹ ; pH 3; t:50min H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ :20 (razão molar) | 100% | ~80% (redução de DQO) | ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009 |
| Ampicilina | O ₃ /UV | Solução sintética | Co:20 mg L ⁻¹ ; t: 60 min; pH 11; fluxo gás: 1 L min ⁻¹ Lâmpadas 96 W – 254 nm | 100% | 63,6% | SOUZA, 2016 |
| Amoxicilina | O ₃ /UV/Fe ²⁺ | Solução sintética | Co:20 mg L ⁻¹ ; t:60 min; pH 3; [Fe ²⁺]: 10mg L ⁻¹ ; Fluxo gás: 1 L min ⁻¹ Lâmpadas 96 W – 254 nm | 100% | 67,9% | SOUZA, 2016 |

Tabela 10. Compilação de trabalhos sobre degradação de cloreto de benzalcônio por Processos Oxidativos Avançados.

| Surfactante | Técnica | Matriz | Condições Experimentais | Degradação | Mineralização | Referência |
|-------------------------------|--|-------------------|--|------------|-------------------------|------------------------|
| Cloreto de Benzalcônio | Fotocatálise com compósito CA-TiO ₂ | Solução sintética | Co:572 mg L ⁻¹ ; t:120 min; pH 8-9; [sólido]:1000 mg L ⁻¹ ; Lâmpada 254 nm | 100% | 100% | SUCHITHRA et al., 2015 |
| Cloreto de Benzalcônio | Fotocatálise com TiO ₂ | Solução sintética | Co:390 mg L ⁻¹ ; t:180 min; pH 4,7; [TiO ₂]:1000 mg L ⁻¹ ; Lâmpada 35 W; 360-410 nm | 100% | - | LÓPEZ et al., 2012 |
| Cloreto de Benzalcônio | S ₂ O ₈ ²⁻ com catalisador de aço/carbono/bentonita imobilizado em alginato | Solução sintética | Co:50 mg L ⁻¹ ; t:360 min; pH 5; S ₂ O ₈ O ²⁻ /Fe (razão molar):1:2 Massa leite:30g; Fluxo BZK:225mL h ⁻¹ Fluxo S ₂ O ₈ ²⁻ :25 mL h ⁻¹ | 93,3% | - | WANG et al., 2018 |
| Cloreto de Benzalcônio | S ₂ O ₈ ²⁻ com catalisador de Fe | Solução sintética | Co:100 mg L ⁻¹ ; t:30 min; pH 11; Dose ozônio:1,28 g h ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]: 200 mg L ⁻¹ ; | 91,45% | 52,46% (remoção de DQO) | HONG et al., 2017 |
| Cloreto de Benzalcônio | O ₃ /H ₂ O ₂ | Solução sintética | Co:75 mg L ⁻¹ ; t:30 min; pH 11; Dose ozônio:1,28 g h ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]: 200 mg L ⁻¹ ; | 90% | - | KHAN et al., 2017 |
| Cloreto de Benzalcônio | UV/Cl ₂ | Solução sintética | Co:100 mg L ⁻¹ ; [Cl ₂]:50mg L ⁻¹ ;pH 9,5 t:12 min Lâmpada 87 W 254 nm I: 2,6 mW cm ⁻² | ~80% | - | HUANG et al., 2017 |

2.3. Ozonização

O ozônio (Figura 8) é um gás incolor solúvel em água, e possui odor pungente característico, que o faz detectável mesmo em concentrações da ordem de alguns mg L⁻¹. É altamente reativo, sendo um forte oxidante ($E^{\circ}_{\text{red}} = +2,07 \text{ eV}$), corrosivo e tóxico aos seres vivos. Suas principais propriedades encontram-se na Tabela 11.

Figura 8. Estrutura molecular do ozônio em ressonância.



Fonte: MILLS, 2009.

Tabela 11. Propriedades físico-químicas do ozônio.

| Propriedade | Informação |
|---------------------|--------------------------------|
| N° CAS | 10028-15-6 |
| Fórmula molecular | O ₃ |
| Massa molar | 48 g mol ⁻¹ |
| Solubilidade (25°C) | 1,05 g L ⁻¹ (273 K) |

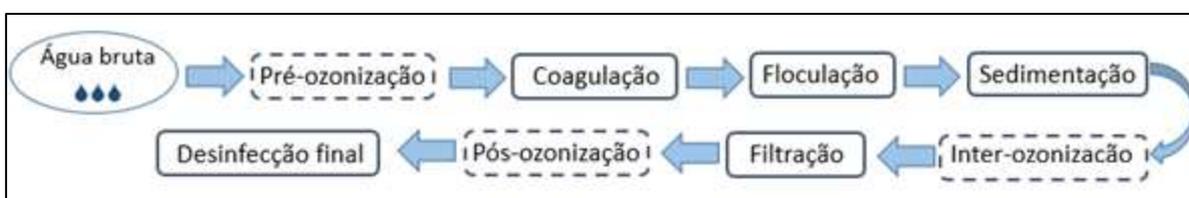
Fonte: STRENG, 1961.

Desde o final do século XIX a potencialidade do ozônio no tratamento de efluentes tem sido explorada para diversas finalidades, como controle bacteriano, oxidação de matéria orgânica natural, remoção de cor, odor e cátions metálicos, como ferro e manganês, auxiliar no processo de coagulação e floculação, redução da geração de lodos e, mais recentemente, no controle de compostos recalcitrantes orgânicos (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; HOIGNÉ; BADER, 1983; LANGLAIS et al., 1991).

A primeira planta de tratamento de água com aplicação de ozônio foi instalada em 1893 em Oudshoorn (Holanda) e, posteriormente, algumas plantas foram construídas em Paris, França (1893), Wiesbaden, Alemanha (1901), Niagara Falls, Nova Iorque. (1903), São

Petersburgo, Rússia (1905), dentre outras. Até 1915, pelo menos 49 plantas utilizando ozônio estavam ativas na Europa. O uso do ozônio começou a diminuir pela substituição pelo uso de cloro, que possuía um menor custo, e voltou a ter destaque somente após a Segunda Guerra Mundial. A partir de então, os antigos métodos de obtenção do ozônio foram modernizados e o processo ficou mais atrativo economicamente. Desde os anos 80 o processo de ozonização tem sido comumente encontrado em estações de tratamento municipais nos Estados Unidos, Canadá, Japão e toda a Europa, sob diversas configurações (LANGLAIS et al., 1991; LOEB et al., 2012). A aplicação em efluentes industriais ainda não é difundida da mesma forma, mas está em crescimento (LOEB et al., 2012). A inserção da etapa de ozonização pode ser feita em diferentes etapas do tratamento de água e efluentes, como pode ser visto na Figura 9.

Figura 9. Possíveis configurações do ozônio no tratamento de água e efluentes.



Fonte: adaptado de ZAPATA, 2012.

Conforme Zapata (2012), a pré-ozonização é utilizada em substituição à cloração, antes dos processos de coagulação e floculação, podendo diminuir a quantidade de coagulantes e floculantes utilizados pela precipitação de cátions metálicos, remoção de cor, odor e sabor e ruptura de células de algas e bactérias. No caso da pós-ozonização, o tratamento é empregado como polimento, sendo responsável pela degradação e mineralização de compostos orgânicos e também pela desinfecção. Em alguns casos, por conveniência logística, o processo pode ser inserido em algum ponto intermediário do processo (inter-ozonização).

O uso de ozônio molecular apresenta a vantagem de poder substituir o cloro na desinfecção da água e, com o aumento do pH, pode se decompor a radicais hidroxila, se caracterizando como um processo oxidativo avançado em valores de pH superiores a 8 (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

Como perspectiva, o uso do ozônio no tratamento de água e efluentes tende a se expandir, sobretudo se houver um fortalecimento das legislações federais e estaduais acerca da qualidade da água e despejo de efluentes, somado ao aprofundamento dos estudos sobre otimização e segurança do processo (DEZOTTI, 2008).

2.3.1. Geração de ozônio

O ozônio apresenta instabilidade em solução e, portanto, é recomendado que seja gerado *in situ* nas estações de tratamento de água e efluentes (DEZOTTI, 2008). Existem diferentes maneiras de gerá-lo a partir do ar atmosférico, gás oxigênio ou água ultrapura, como pode ser visto na Tabela 12.

Tabela 12. Diferentes métodos de geração de ozônio.

| Método de geração | Princípio | Fonte de ozônio |
|--|----------------------------------|---------------------|
| Elétrico | Descarga elétrica (corona) | Ar e O ₂ |
| Eletroquímico | Eletrólise | Água |
| Fotoquímico ($\lambda=185\text{nm}$) | Irradiação | Ar e água |
| Radiação química | Aplicação de raios X ou γ | Água |
| Térmico | Ionização de arco de luz | Água |

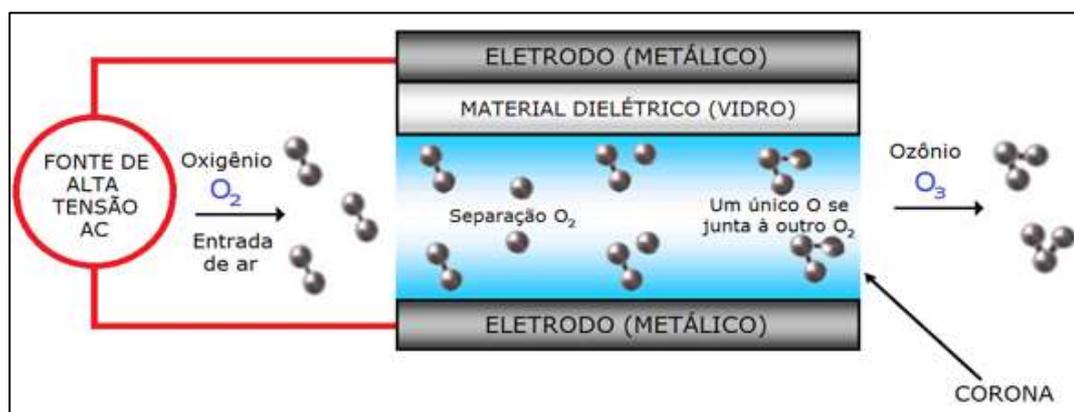
Fonte: adaptado de DEZOTTI, 2008.

Dentre os métodos citados, os mais viáveis são o elétrico e o eletroquímico, sendo o primeiro por descarga elétrica, já difundido em estações de tratamento que utilizam ozônio (DEZOTTI, 2008); este, portanto, foi o método empregado no presente trabalho.

Os geradores de ozônio por efeito de descarga de corona (Figura 10) podem ser alimentados por oxigênio puro ou ar atmosférico. O gás de alimentação passa entre dois eletrodos, sofrendo uma descarga elétrica que desestabiliza a molécula de oxigênio, a transformando em dois radicais oxigênio, altamente reativos (LANGLAIS et al., 1991; SOUZA, 2016). Cada radical oxigênio é capaz de reagir com uma molécula de oxigênio, formando o ozônio molecular. As equações 2.1 e 2.2 expressam a geração de ozônio a partir do gás oxigênio.



Figura 10. Esquema da geração de ozônio pelo método de descarga de corona.



Fonte: THERMOMIX, 2019.

A eficiência do processo de ozonização depende de alguns fatores, como a taxa de introdução de gás no reator e o tipo de difusor utilizado, que deve proporcionar a maior área de contato possível para que ocorra a geração de bolhas menores e, portanto, uma interação mais eficaz entre a fase líquida (efluente) e gasosa (ozônio) (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; PACHECO, 2012; ZAPATA, 2012).

2.3.2. Reações com ozônio

No processo de ozonização, os compostos de interesse podem ser oxidados por dois agentes: o ozônio molecular e os radicais hidroxila. Os mecanismos predominantes dependem do pH e da composição do meio reacional e podem ser divididos entre reação direta, com ozônio molecular, ou reação indireta, através das reações com os radicais hidroxila, produto de degradação do ozônio. Neste último caso, a ozonização é caracterizada como processo oxidativo avançado (DEZOTTI, 2008; GLAZE; KANG; DOUGLAS, 1987).

2.3.2.1. Reação direta

Em valores de pH na faixa ácida-neutra encontra-se o ozônio molecular, mais solúvel em água e altamente seletivo para reações orgânicas com determinados grupos nucleófilos, ou seja, doadores de elétrons (HOIGNÉ; BADER, 1976).

Os grupos químicos que reagem prioritariamente com o ozônio molecular englobam insaturações, sistemas aromáticos, sobretudo anéis condensados, aminas não protonadas,

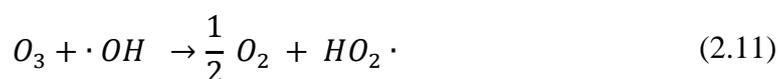
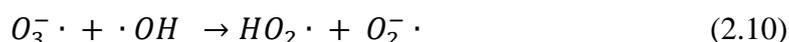
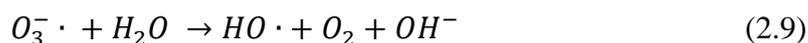
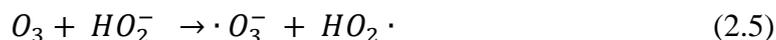
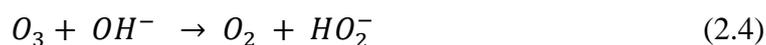
fenóis, álcoois e diferentes ânions. Compostos orgânicos alifáticos são resistentes à oxidação por ozonização direta, portanto, para a viabilidade e a eficiência do ozônio na degradação de compostos orgânicos, geralmente é indicada a reação em meio alcalino, para que ocorra a reação indireta (GLAZE; KANG; DOUGLAS, 1987).

Por outro lado, uma vantagem do ozônio molecular é a permeação do gás através de membranas celulares e a destruição de microrganismos patogênicos, como bactérias, fungos e protozoários, podendo substituir o cloro e outros desinfetantes (BEZIRTZOGLOU et al., 2008; BLANC et al., 2005; NASUHOGLU et al., 2018; VON GUNTEN, 2003b).

2.3.2.2. Reação indireta

Weiss (1935) foi o primeiro autor a postular existência de radicais livres oriundos da decomposição do ozônio em solução aquosa. Na década de 70, Hoigné e Bader estudaram os processos de formação de radicais hidroxila a partir da decomposição do ozônio em meios altamente básicos.

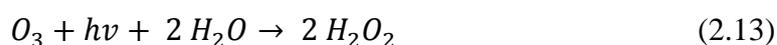
A geração de radicais hidroxila iniciam uma série de reações em cadeia, capazes de degradar complexas moléculas e cujas características são o alto potencial de redução padrão ($E^{\circ}_{red}=+2,80V$) a rápida cinética e a inespecificidade. As equações a seguir, extraídas de Forni (1982), Sotelo (1987) e Beltrán (2004) expressam os possíveis mecanismos envolvidos na ozonização em meio básico.



As equações 2.3, 2.4 e 2.5 mostram as reações de iniciação, ou seja, as reações responsáveis pela geração dos primeiros radicais que iniciarão as reações em cadeia. As demais equações representam as reações de propagação, que envolvem a geração de mais radicais a partir das moléculas em solução (DEZOTTI, 2008). Acima de pH 10, aproximadamente, a geração de radicais atinge um máximo e o processo atinge sua melhor eficiência (HOIGNÉ; BADER, 1976).

2.3.3. Ozônio/UV

O ozônio pode ser combinado à radiação ultravioleta com o intuito de potencializar seu efeito na degradação dos compostos orgânicos. O mecanismo de ação da radiação UV-C é iniciar a degradação via fotólise das moléculas de ozônio, em fase aquosa, em moléculas de peróxido de hidrogênio (equação 2.13), que em sequência podem ser transformadas em radicais hidroxila pela ação da radiação (equação 2.14) (GLAZE; KANG; DOUGLAS, 1987; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; ZHAO et al., 2013), como pode ser visto abaixo:



De acordo com os estudos de Glaze, Kang e Douglas (1987), a interação do ozônio em fase aquosa com a radiação UV deve-se ao fato de que as moléculas do gás em questão absorvem radiação na faixa do UV, no comprimento de onda de 254 nm. Por esse motivo, para que o processo de fotodegradação do ozônio seja o mais eficiente possível, as lâmpadas utilizadas devem ter comprimento característico de até 254 nm. Analogamente ao comportamento do ozônio, algumas moléculas orgânicas também absorvem radiação em 254 nm e podem ser fotodegradadas, portanto o estudo do efeito da fotólise com UV deve ser investigado em conjunto. Para a aplicação de UV no tratamento de um determinado efluente, o mesmo não deve apresentar turbidez e/ou sólidos particulados, visto que nestes casos não é capaz de absorver a radiação (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010).

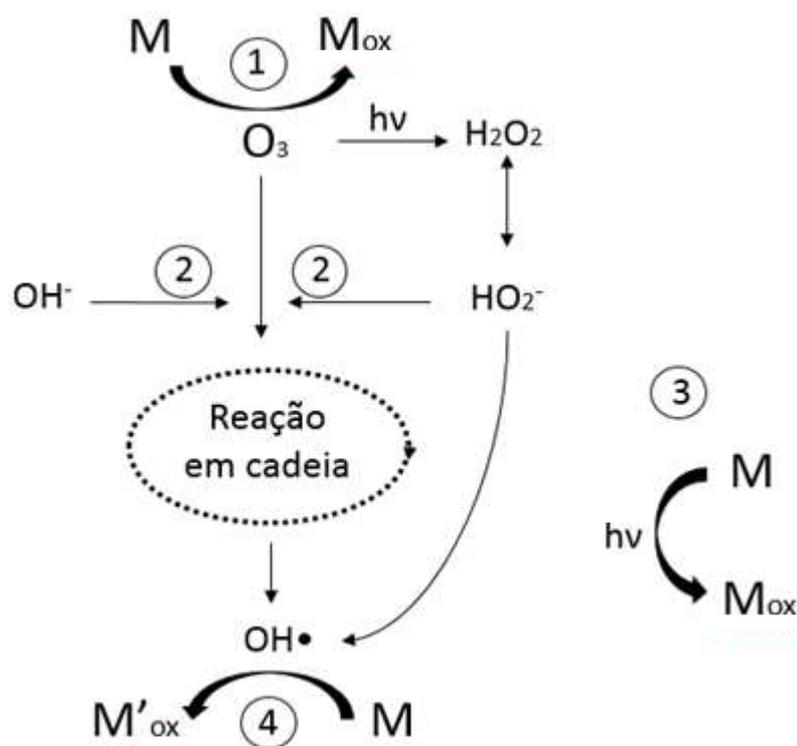
Muito trabalhos reportam sistemas $O_3/H_2O_2/UV$, i.e., com a adição complementar de peróxido à fase aquosa (ARSLAN et al., 2018; ARSLAN; VELI; BINGÖL, 2014; HASSANSHAHI; KARIMI-JASHNI, 2018; SRITHEP; PHATTARAPATTAMAWONG, 2017). Este sistema difere-se da combinação O_3/UV apenas por ter uma fonte a mais de radicais livres, entretanto, a composição resultante das técnicas é a mesma, visto que o peróxido é gerado *in situ* no segundo caso, e o acréscimo de um reagente eleva os custos do tratamento.

De modo geral, as reações de degradação dos compostos orgânicos pelos processos O_3 e O_3/UV podem ser sumarizadas como:

- (1) Reação direta (seletiva) com ozônio molecular;
- (2) Reações de formação de radicais hidroxilas a partir de ozônio e peróxido de hidrogênio;
- (3) Fotólise direta da matéria orgânica;
- (4) Reações indiretas com radicais hidroxila.

Na Figura 11 é apresentado um esquema referente a essas reações, onde M é matéria orgânica e M_{ox} e M'_{ox} seus diferentes subprodutos de degradação.

Figura 11. Resumo das possíveis reações em sistemas de O_3 e O_3/UV .



Fonte: adaptado de DEZOTTI, 2008; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010.

2.3.4. Ozonização catalítica heterogênea

O ozônio, isoladamente, é um excelente e versátil agente oxidante. Entretanto, a ozonização sozinha (*single ozonation*) pode ser insuficiente na degradação e mineralização de moléculas orgânicas complexas, requerendo a complementação do processo com radiação UV e/ou catalisadores (LEGUBE; KARPEL VEL LEITNER, 1999). Estes catalisadores podem ser homogêneos, como é o caso de íons metálicos, ou heterogêneos, como os óxidos metálicos; os mecanismos de ação são particulares de cada método (IKHLAQ; BROWN; KASPRZYK-HORDERN, 2015; WANG; BAI, 2017).

Os catalisadores sólidos apresenta a vantagem bastante interessante de, além de catalisarem a decomposição do ozônio, também promovem um maior contato entre os reagentes, por mecanismos de adsorção, e favorecem tanto a ozonização direta quanto a indireta (LIN et al., 2017; NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010). Desta forma, pode-se atingir maiores índices de degradação e mineralização dos poluentes.

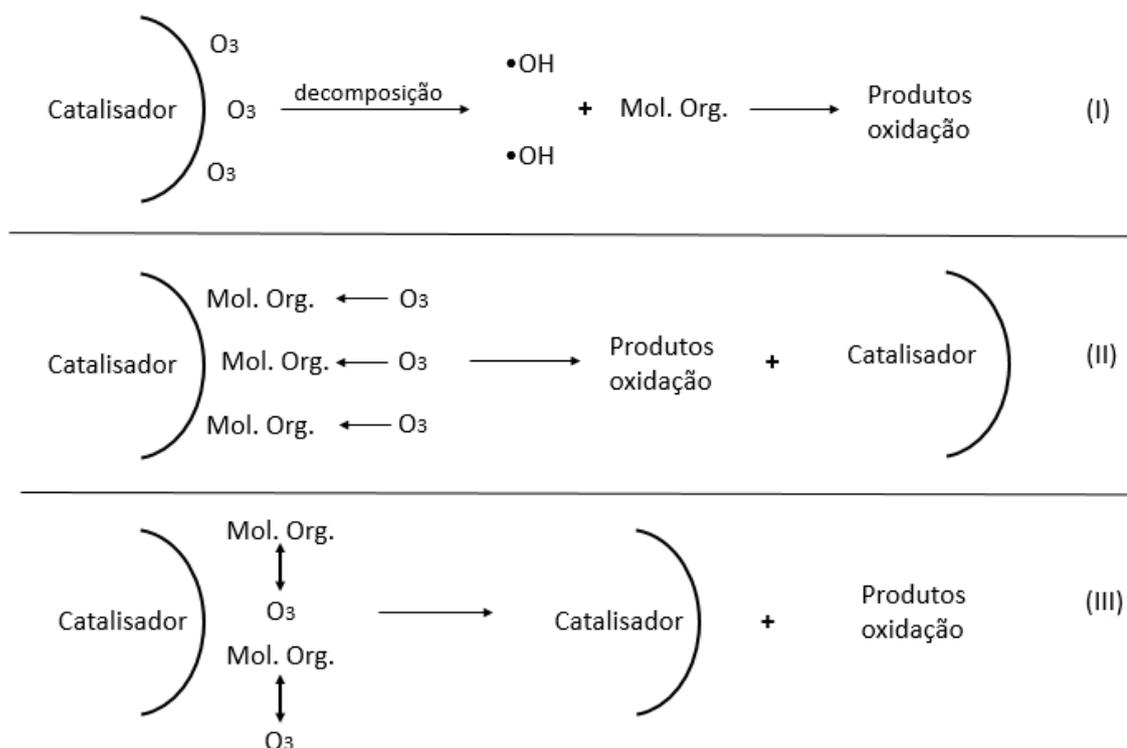
Os catalisadores sólidos apresentam algumas vantagens em relação aos homogêneos: podem ser estáveis sob diferentes condições de pH e composição do meio, comumente inertes e insolúveis, não requerem adição de reagentes adicionais e podem ser recuperados ao fim do processo e reutilizados (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010; WANG; BAI, 2017). Os cátions metálicos que atuam como catalisadores homogêneos, como por exemplo, o Fe^{2+} , devem ser utilizados somente em meios ácidos, pois precipitam com o aumento do pH, sendo este um limitante desse processo (SOUZA et al., 2018b). Pelos motivos apresentados, a ozonização heterogênea tem sido motivo de crescente interesse por pesquisadores.

A eficiência dos catalisadores utilizados depende de suas propriedades físico-químicas, tais como área superficial, volume de poros, porosidade, resistência mecânica, pureza, solubilidade e a disponibilidade comercial (GHUGE; SAROHA, 2018a; KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003). As propriedades catalíticas dependem dos sítios ativos superficiais, comportamento em diferentes pH e a seletividade nas reações de degradação (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003).

Os tipos de catalisadores mais estudados na literatura abrangem metais de transição (cobre, platina, cério, rutênio, manganês, etc.) e óxidos metálicos suportados, combinados, dopados ou puros (alumina, sílica, dióxido de manganês, dióxido de titânio, óxido de magnésio, entre outros). O emprego de metais de transição permite que as espécies se oxidem e se reduzam ciclicamente (BING; HU; ZHANG, 2017; GHUGE; SAROHA, 2018b).

Os mecanismos envolvidos na ozonização catalítica ainda não são bem compreendidos e requerem muitos estudos. Eventualmente, pesquisas sobre um mesmo processo catalítico sugerem mecanismos divergentes entre si, como exposto por Nawrocki (2013). São avaliadas as possibilidades de reação na superfície do óxido metálico, como adsorção de água, decomposição do ozônio, formação de complexos entre os sítios ativos metálicos e os grupos carboxílicos dos poluentes e seus subprodutos iniciais de degradação, formação de superóxidos e peróxidos, dentre outros (IKHLAQ; BROWN; KASPRZYK-HORDERN, 2013). Os mecanismos gerais que servem de base para a investigação desses processos estão sumarizados na Figura 12.

Figura 12. Possíveis mecanismos de ozonização catalítica.



Fonte: adaptado de NAWROCKI, 2013.

Nawrocki (2013) ponderou que o efeito sinérgico da ozonização catalítica é considerado positivo quando sua eficiência é superior às eficiências combinadas dos processos de ozonização e de adsorção do poluente no catalisador. Para o catalisador de fato apresentar algum efeito no processo, pelo menos uma das reações apontadas na Figura 12 deve ocorrer:

- (I) O ozônio adsorve na superfície do catalisador;
- (II) as moléculas orgânicas adsorvem na superfície do catalisador;
- (III) ozônio e moléculas orgânicas adsorvem na superfície do catalisador.

Como desvantagem, o processo heterogêneo pode incluir uma etapa posterior de separação do catalisador, caso o sólido não seja imobilizado. Ainda é um desafio a aplicação do processo em escala real e, portanto, todos os fatores do processo devem ser exaustivamente investigados, bem como a interação das variáveis, condições ótimas de operação e viabilidade econômica.

2.3.4.1. Catalisadores de Al_2O_3

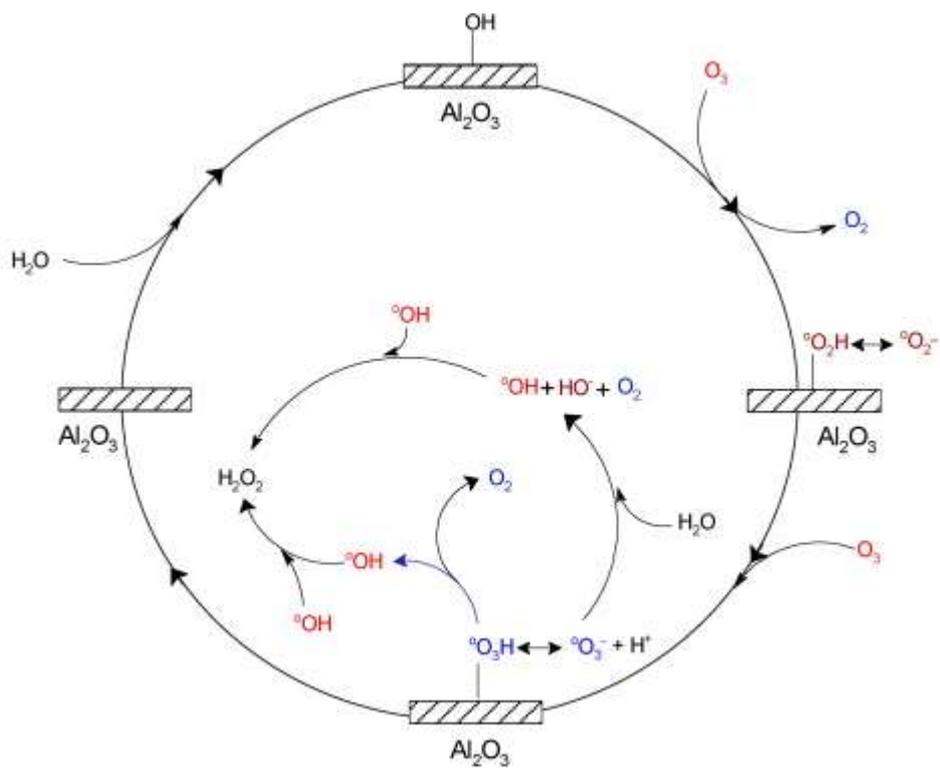
A γ -alumina é comumente utilizada como suporte de catalisadores em uma grande variedade de processos químicos e petroquímicos (KOLITCHEFF et al., 2017) devido à sua área superficial, porosidade e resistência mecânica, mas podem apresentar interessantes propriedades catalíticas para determinados processos (PARANJPE, 2017).

Um novo viés para sua aplicação é a ozonização heterogênea, já discutida no item 2.4.4. A alumina, devido às suas propriedades físicas (porosidade, área superficial, etc.), à baixa solubilidade em água e aos sítios ativos, é capaz de adsorver diferentes moléculas e/ou de catalisar a degradação do ozônio molecular em radicais hidroxila (AGHAEINEJAD-MEYBODI et al., 2019; KEYKAVOOS et al., 2013; LIN; KAWAI; NAKAJIMA, 2002; POCOSTALES; ÁLVAREZ; BELTRÁN, 2011; VITTENET et al., 2015).

Há diferentes abordagens na literatura em relação à ação da alumina na ozonização heterogênea. Alguns autores sugerem que a alumina atua na decomposição do ozônio em radicais hidroxila, através do efeito catalítico das hidroxilas presentes na superfície do óxido (IKHLAQ; BROWN; KASPRZYK-HORDERN, 2012; ROSAL et al., 2010), enquanto outros alegam que a alumina atua por mecanismos de adsorção, sem catalisar a decomposição do ozônio (KASPRZYK-HORDERN et al., 2004; LIN; KAWAI; NAKAJIMA, 2002). Provavelmente, diferentes mecanismos são observados em detrimento de diferentes meios reacionais e condições experimentais, além do caráter anfótero da alumina (NAWROCKI; FIJOLEK, 2013; VITTENET et al., 2015), como já apresentado na Figura 11 .

Ikhlaq, Brown e Kasprzyk-Hordern (2013) propuseram os mecanismos de ozonização catalítica em alumina exibidos na Figura 13, envolvendo a geração de radicais livres. De acordo com os autores, a alumina promove a formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), através da interação do ozônio com as hidroxilas superficiais do catalisador. A formação do peróxido de hidrogênio depende do pH da solução e da concentração de radicais hidroxila. Devido a interações dipolo, o ozônio molecular (O_3) pode reagir com as hidroxilas da superfície do sólido, formando radicais $\bullet\text{O}_2\text{H}$ e liberando oxigênio molecular. O ozônio continua reagindo com os radicais formados, que rapidamente transformam-se em radicais hidroxila que participam das reações em cadeia de degradação de compostos orgânicos.

Figura 13. Mecanismo proposto para ozonização na presença de alumina.

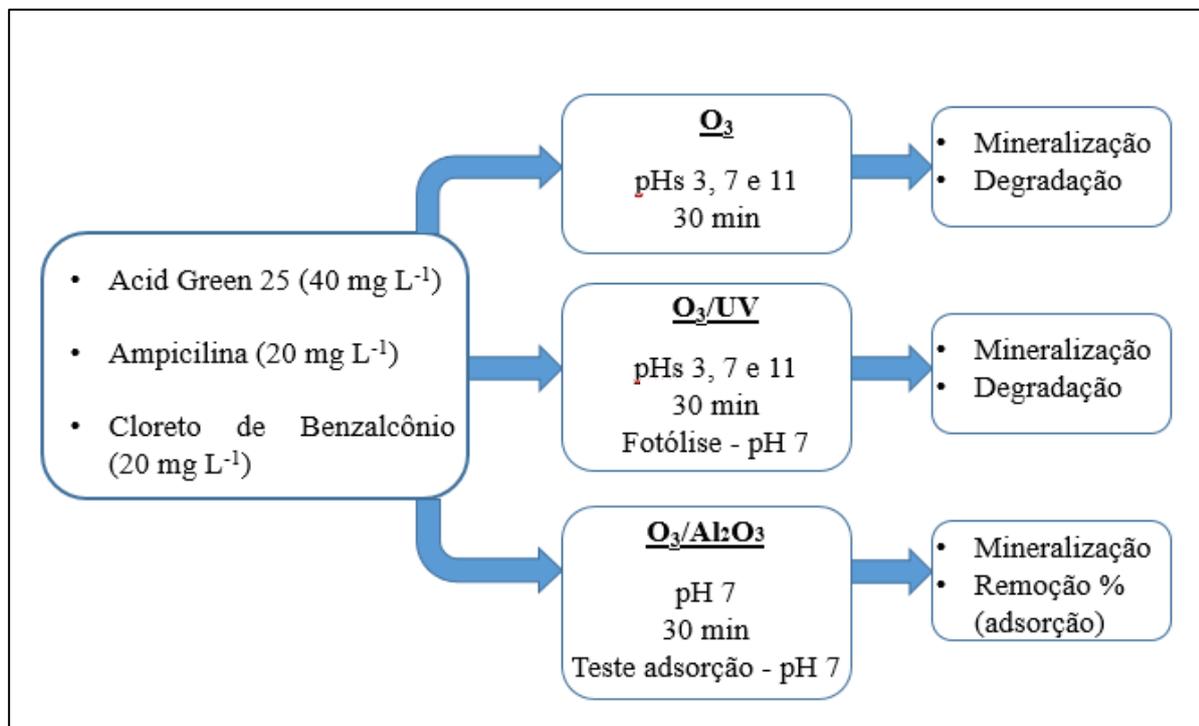


Fonte: extraído de IKHLAQ; BROWN; KASPRZYK-HORDERN, 2013.

3. Metodologia

O presente capítulo é destinado ao detalhamento da metodologia empregada na realização deste trabalho. Todos os experimentos de ozonização foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) e no Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT), ambos localizados no Departamento de Engenharia Química da UFRGS. A Figura 14 ilustra o esquema metodológico experimental adotado neste trabalho.

Figura 14. Esquema metodológico do presente trabalho.



Fonte: elaborado pela autora.

3.1. Reagentes

Os reagentes de interesse utilizados neste trabalho foram o corante Acid Green 25 (>60%, Tabela 2) o antibiótico β -lactâmico Ampicilina (>96%, Tabela 4) e o surfactante Cloreto de Benzalcônio (>95%, Tabela 6), fornecidos pela Sigma Aldrich. Soluções stock na concentração de 400 mg L⁻¹ foram preparadas com água destilada, e diluídas até a concentração adequada para os experimentos.

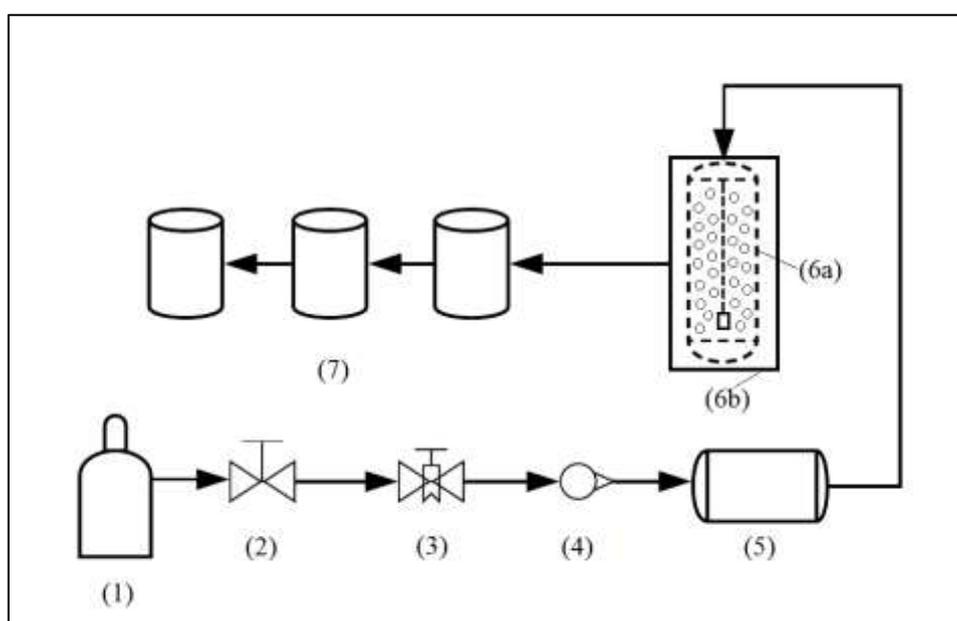
O ajuste de pH foi realizado a partir de soluções 0,1 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, ambos da marca Synth, e a neutralização do excesso de ozônio foi realizada por soluções de iodeto de potássio 2% (P.A., Neon Química).

O catalisador comercial testado foi a γ -Alumina, fornecido pela Evonik Degussa, Alemanha.

3.2. Sistema experimental

O sistema experimental de ozonização empregado neste trabalho foi proposto de modo a garantir a segurança operacional e a estabilidade dos parâmetros. O aparato constitui-se de um cilindro de oxigênio medicinal, um gerador de ozônio, uma coluna de contato líquido/gás, válvulas e rotâmetro, conforme a Figura 15.

Figura 15. Fluxograma representativo do sistema de ozonização do LASOP.



Fonte: Elaborado pela autora.

- (1) Cilindro de oxigênio
- (2) Regulador de pressão em duplo estágio
- (3) Válvula agulha
- (4) Rotâmetro
- (5) Gerador de ozônio
- (6) a. Reator de vidro com difusor de pedra porosa; b. Câmara UV-C
- (7) Frascos de lavagem contendo KI (*gas-off*)

Os experimentos foram realizados a 25°C e com tempo total de duração de 30 minutos, visando um tratamento rápido. A geração de ozônio foi feita a partir de oxigênio medicinal puro (>99,9%, Oxisul, Brasil), pelo método de descarga elétrica através de um ozonizador (Figura 16) da marca *Ozonium Systems*, que operou com 100% da potência.

Figura 16. Sistema de ozônio: cilindro de oxigênio (E), válvulas e gerador de ozônio (D).



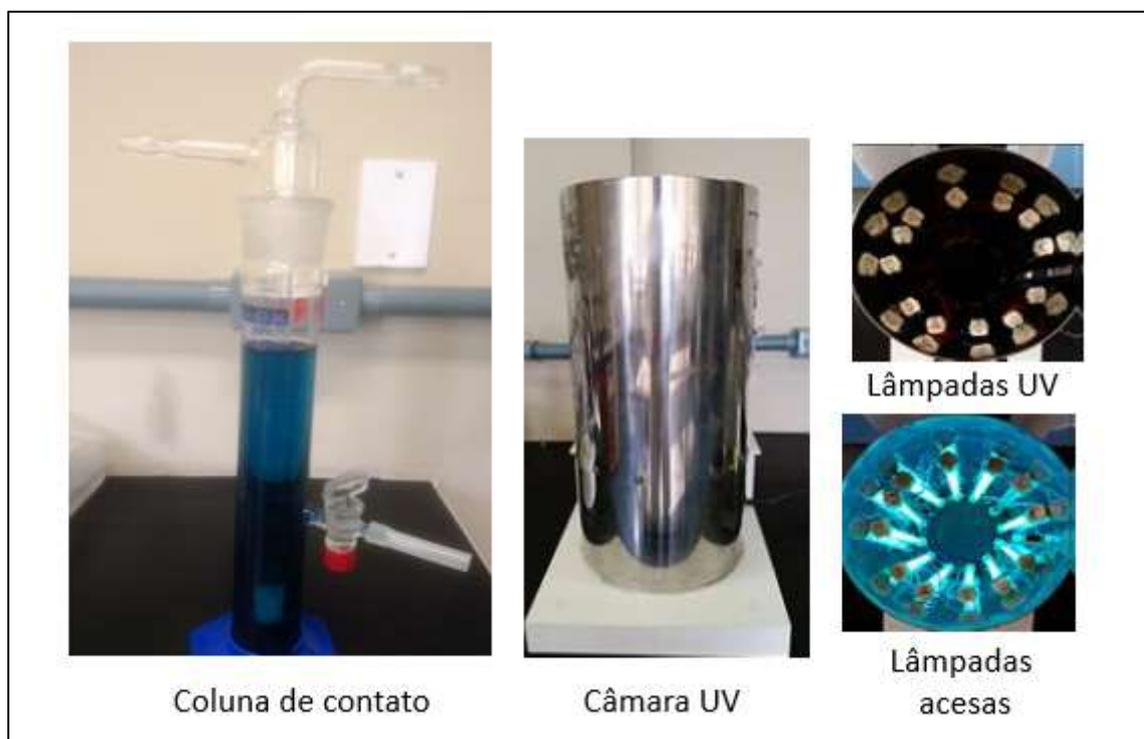
Fonte: LASOP.

A vazão de entrada de ozônio na coluna foi estabelecida em 105 L h⁻¹ (1,75 L min⁻¹), com geração de ozônio na faixa de 2,76 g h⁻¹. Um difusor poroso foi responsável por uma transferência de massa mais eficiente na coluna. Com o objetivo de destruir o ozônio residual no sistema, um sistema de 2 frascos lavadores contendo Iodeto de Potássio 2% (APHA-AWWA-WPCF, 2005) foi conectado na saída da coluna de contato.

Como reator, foi utilizada uma coluna de contato em vidro borossilicato de 300 mL, nas dimensões de 40x120mm (DxA) (Vidrolab, Brasil) (Figura 16). Os experimentos envolvendo radiação UV-C foram realizados com a introdução da coluna de contato em uma

câmara metálica contendo 12 lâmpadas UV-C XELUX G5: 254 nm, cada uma com a potência de 8 W, totalizando 96 W de potência (Figura 17).

Figura 17. Coluna de contato e câmara UV.



Fonte: LASOP.

Alíquotas foram coletadas na coluna de contato em intervalos de tempo pré-definidos: 0, 1, 3, 5, 7, 10, 20 e 30 minutos para análises de remoção do poluente, por UV-Vis ou HPLC, e 0, 10, 20 e 30 minutos para análise de remoção de carbono orgânico total. Para análises de UV-Vis e HPLC, alíquotas no volume de 2 ml foram extraídas e, para análises de COT, alíquotas de 10 ml foram coletadas, não ultrapassando 12% do volume total dos experimentos. As amostras foram filtradas com membranas de acetato de celulose 0,45 μ m. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e o desvio padrão amostral calculado pelo Software Microsoft® Excel 2013.

Outros equipamentos utilizados na preparação dos experimentos foram a balança analítica Shimadzu modelo AY220, o medidor de pH Digimed modelo DM20 para ajuste de pH das soluções aquosas e o agitador magnético Fisaton.

3.2.1. Experimentos com O₃

A influência do ozônio na degradação dos compostos foi investigada em três diferentes valores de pH: 3, 7 e 11. As concentrações iniciais utilizadas foram 40 mg L⁻¹, para o corante AG25 (DAUD; HAMEED, 2010; DE CARVALHO et al., 2018), e 20 mg L⁻¹ para a AMP (SOUZA, 2016) e BZK (LEE et al., 2018). Os trabalhos envolvendo ozonização de corantes empregam maiores concentrações iniciais do que o usual para fármacos e PCPs, devido ao fato de que efluentes têxteis e similares são mais concentrados do que outros tipos de efluentes (BELTRAME, 2000).

Após o preparo das soluções e ajuste de pH, os experimentos com ozônio foram realizados com a introdução da solução aquosa na coluna até 250 mL, e as mangueiras de entrada e saída da coluna foram conectadas. A vedação do sistema foi feita com *Parafilm*® na junta da coluna previamente seca e nas conexões com mangueira de silicone, a fim de se evitar vazamentos e garantir a segurança operacional.

Após a abertura do cilindro de oxigênio e regulação na pressão e vazão adequadas, o ozonizador foi ligado e, a partir deste instante, o cronômetro acionado. Ao final de cada experimento, a coluna e as conexões foram devidamente lavadas com água destilada e uma solução diluída de detergente.

3.2.2. Experimentos com O₃/UV

A influência da combinação O₃/UV na degradação dos compostos foi investigada em três diferentes valores de pH: 3, 7 e 11. Nos experimentos combinados com radiação UV, a coluna de vidro foi introduzida na câmara UV já descrita anteriormente (item 3.2). Antes de iniciar os experimentos, as lâmpadas eram acesas e o sistema coberto com papel alumínio, para blindar o exterior da radiação UV-C. Os experimentos foram realizados com o uso de óculos de segurança pretos, específicos para trabalho com a radiação empregada. A operação do sistema foi feita de forma análoga aos experimentos de ozônio puro (item 3.2.1).

3.2.3. Experimentos com O₃/Al₂O₃

A influência do ozônio nos experimentos de ozonização heterogênea foi investigada apenas no pH 7, para evitar alterar as propriedades do catalisador com o pH, bem como

preservar a estrutura do sólido. A dosagem de catalisador foi baseada na literatura (ABDEDAYEM et al., 2017; MADDILA; LAVANYA; JONNALAGADDA, 2015; ZSILÁK et al., 2014) e estipulada em 1 g L^{-1} (massa de catalisador por litro de solução aquosa).

Como o catalisador é comercializado na forma de *pellets*, o mesmo foi moído em gral com um pistilo, peneirado em diferentes frações, e os finos ($D_p < 32 \text{ mesh}$) foram separados para uso na ozonização heterogênea. Alguns testes prévios indicaram que partículas maiores acabavam sedimentando no fundo da coluna e somente as partículas com diâmetro menor a 32 mesh ficavam suspensas e em contato com o gás, numa configuração semelhante a reatores do tipo *slurry*.

Nos experimentos de ozonização heterogênea, envolvendo catalisadores sólidos, a coluna foi posicionada sobre um agitador magnético e a agitação foi promovida com o auxílio de uma barra magnética no fundo da coluna, abaixo do difusor. O catalisador foi adicionado e a coluna foi vedada. Os experimentos seguiram o mesmo protocolo dos experimentos de O_3 puro.

Para que os particulados de catalisador não interferissem nas amostras e/ou danificassem os equipamentos, as amostras coletadas foram colocadas em tubos Falcon e centrifugadas em uma centrífuga Cientec modelo CT500R, por 10 minutos a 4000 rpm. O sobrenadante de cada amostra foi separado e então filtrado com as membranas.

3.2.4. Ensaios de fotólise

Os ensaios de fotólise foram realizados com o intuito de verificar o efeito da radiação UV-C isoladamente na degradação dos compostos. Nestes experimentos, a coluna contendo 250 mL de solução aquosa foi introduzida na câmara UV, o sistema vedado com papel alumínio e as lâmpadas ligadas. A partir deste momento o cronômetro foi acionado. Visto que a eficiência de mineralização é o resultado de maior interesse no presente trabalho, apenas o Carbono Orgânico Total (COT) foi avaliado.

3.2.5. Testes de adsorção

Os testes de adsorção são de suma importância em trabalhos de ozonização heterogênea, pois podem indicar os mecanismos catalíticos envolvidos no processo. Os

ensaios foram realizados em um agitador de Wagner Marconi, modelo MA160. Para o procedimento, 200 mL de solução de cada composto, ajustada em pH 7, foi introduzida em um frasco Schott de 250 mL, seguida do catalisador, adicionado na dosagem estudada (1 g L^{-1}). O frasco foi posicionado no agitador, que operou a 28 ± 2 rpm, e o cronômetro foi acionado.

Alíquotas de 2 mL foram retiradas nos períodos de 1, 3, 5, 10, 20 e 30 minutos, centrifugadas e o sobrenadante foi quantificado em um espectrofotômetro de UV-Vis. Os ensaios foram realizados em duplicata.

3.3. Métodos analíticos

As análises de espectroscopia UV-Vis foram realizadas no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) e as demais análises realizadas neste trabalho foram feitas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.3.1. Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis foi empregada no controle da concentração inicial das soluções utilizadas nos experimentos, nos testes de adsorção e, também, no acompanhamento da degradação do corante Acid Green 25 ao longo dos experimentos.

A absorvância do corante AG25 foi analisada no espectrofotômetro UV-Vis (Thermo Scientific, modelo Genysis 10S) no comprimento de onda (λ) de 642 nm (AZMI et al., 2014), utilizando-se cubetas de poliestireno. A concentração, em mg L^{-1} , foi calculada pela Lei de Beer-Lambert.

O acompanhamento da degradação de um corante pode ser realizado pois os grupos cromóforos emitem cor em altos comprimentos de onda, sendo um valor de λ específico para cada cor no espectro do visível; por esta razão, é possível quantificar a concentração de corantes ao longo do tempo reacional. Em contrapartida, substâncias aromáticas (ligações duplas conjugadas) como as de ampicilina e cloreto de benzalcônio, que não são coradas, são detectadas na zona do UV, em comprimentos de onda que variam de 200 a 300 nm (WILDE; MONTIPÓ; MARTINS, 2014; XU et al., 2002), tipicamente. Como muitos dos subprodutos de degradação de AMP e BZK também são aromáticos e sua detecção ocorre em

comprimentos de onda muito próximos, sua distinção e quantificação em UV-Vis acaba por ser inviável, e a técnica de HPLC (item 3.3.2) é a mais recomendada.

Nos testes de adsorção, o corante Acid Green 25 foi avaliado nas condições apresentadas previamente. A ampicilina e o cloreto de benzalcônio foram analisados em cubetas de quartzo nos comprimentos de onda de 204 nm (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009) e 208 nm (SUCHITHRA et al., 2015), respectivamente.

A remoção percentual foi calculada com a equação 3.1, onde C_o e C_t são as concentrações inicial e no tempo t , respectivamente, em mg L^{-1} .

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100\% \quad (3.1)$$

3.3.2. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi utilizada no acompanhamento da degradação de ampicilina e cloreto de benzalcônio. Cada substância possui um tempo de retenção específico para um determinado sistema fase estacionária/fase móvel. Os cromatogramas fornecem dados de área (mAU) para as diferentes espécies químicas das amostras analisadas. Para o acompanhamento dos poluentes estudados ao longo do processo de ozonização, foi obtida uma relação entre a área indicada no cromatograma e a concentração (mg L^{-1}) da amostra através de uma curva de calibração, previamente preparada com soluções-padrão dos analitos. A remoção dos compostos foi calculada, igualmente, pela equação 3.1.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo da marca Agilent (modelo 1200 Infinity Series), com coluna C18 (Perkin Elmer) nas dimensões de 250 x 4,6 mm e diâmetro de partícula igual a 5 μm . Os compostos foram identificados por métodos isocráticos, especificados na Tabela 13. A concentração limite de detecção pelos métodos foi de 0,5 mg L^{-1} .

Os reagentes utilizados nas fases móveis dos métodos foram água ultrapura, metanol grau HPLC (>99,8%, Panreac), acetonitrila grau HPLC (>99,9%, Panreac), acetato de amônio P.A. (>99%, Synth), e ácido fosfórico P.A. (>85%, Dinâmica).

Tabela 13. Parâmetros empregados nas análises de HPLC.

| Composto | Composição fase móvel | Fluxo (mL min ⁻¹) | Volume injetado (µL) | λ detecção (nm) | T (°C) | Referência |
|----------|---|-------------------------------|----------------------|-----------------|--------|---------------------------------|
| AMP | Água (70%) Metanol (30%) | 0,8 | 50 | 205 | 30 | GHAUCH; TUQAN; ASSI, 2009 |
| BZK | Acetonitrila (60%) Acetato de amônio 40 mmol L ⁻¹ , pH 5 ajustado com H ₃ PO ₄ | 0,8 | 100 | 210 | 30 | KHAN et al., 2017 |

3.3.3. Carbono orgânico total (COT)

A eficiência de mineralização (Equação 3.2) foi calculada através dos valores de carbono orgânico total (COT), que consiste na diferença entre o carbono total presente na amostra e o carbono inorgânico, oriundo de carbonatos e semelhantes. As análises foram realizadas em um analisador de carbono da marca Shimadzu, modelo TOC-VCSH. No equipamento, as amostras foram oxidadas por combustão catalítica e a detecção foi realizada através de infravermelho não dispersivo. O gás de arraste empregado foi ar sintético ultrapuro na temperatura de 680°C. A concentração de COT é expressa em miligrama de carbono orgânico por litro (mg C L⁻¹).

$$\text{Mineralização (\%)} = \frac{COT_{inicial} - COT_{final}}{COT_{inicial}} \times 100\% \quad (3.2)$$

3.3.4. Caracterização da alumina

As análises de porosimetria do catalisador de alumina foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, em um analisador de poros e área modelo NOVA 4200e, da marca Quantachrome. A área específica da amostra foi determinada pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). A área específica, volume e tamanho de mesoporos foram determinados pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Os resultados da caracterização podem ser vistos na Tabela 14.

Tabela 14. Propriedades da alumina.

| Propriedade | Valor |
|---|-------|
| Área específica de superfície (m ² g ⁻¹) | 293,4 |
| Volume médio dos poros (cc g ⁻¹) | 0,466 |
| Diâmetro médio dos poros (nm) | 3,86 |

3.3.5. Efeitos sinérgicos

A combinação de processos oxidativos pode resultar em maiores eficiências do que a soma das eficiências das técnicas isoladas (AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005). O fenômeno é conhecido como efeito sinérgico e pode ser acompanhado por diferentes parâmetros, como a constante cinética de degradação ou a mineralização (%) (QUIÑONES et al., 2015; SHIN et al., 2013). Neste trabalho, o efeito sinérgico foi avaliado pela mineralização obtida nos experimentos de O₃/UV, uma combinação da ozonização com a fotólise por radiação UV. O pH 7 foi avaliado pois é a condição intermediária e a mais passível de ser utilizada em casos reais.

No caso dos experimentos de ozonização catalítica heterogênea, como o catalisador não age necessariamente como adsorvente, optou-se por não calcular os efeitos sinérgicos desta forma, visto que as técnicas isoladas a serem comparadas são a adsorção e a ozonização.

O valor quantitativo do efeito sinérgico pode ser calculado pelo índice de sinergia IS (SOUZA et al., 2018b) (Equação 3.3):

$$IS = \frac{M_{O_3/UV}}{M_{O_3} + M_{UV}} \quad (3.3)$$

Onde M é a mineralização (%), calculada pela Equação 3.2.

Um IS superior a 1 indica que a combinação dos processos tem efeito sinérgico positivo, enquanto o IS inferior a 1 indica um efeito negativo. O IS igual ou próximo a 1 indica um fraco efeito sinérgico, indicando que o processo individual de maior eficiência pode ser suficiente.

3.3.6. Testes estatísticos

A comparação entre resultados de diferentes técnicas, e em diferentes valores de pH, quando aplicável, foi feita a partir de análise de variância (ANOVA) fator único e teste F. Os testes foram realizados no software Microsoft Excel[®] 2013. O nível de confiança considerado foi de 95%, equivalente à significância (α) igual a 0,05.

O seguinte teste de hipóteses foi realizado entre as amostras:

H₀: Não há diferença significativa entre os percentuais de remoção ou mineralização obtidos nos pontos analisados.

H₁: Há diferença estatística significativa entre os percentuais comparados.

Quando o valor-p obtido pelo teste for menor que a significância (0,05), então pode-se afirmar, com 95% de confiança, que há diferença estatística entre os pontos, negando-se a hipótese nula.

3.3.7. Gestão de resíduos

Parte fundamental de uma pesquisa experimental é a destinação correta dos resíduos gerados. Neste trabalho, os resíduos foram recolhidos e geridos pelo Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos da UFRGS – CGTRQ.

Todos os efluentes líquidos foram adequadamente dispostos em bombonas plásticas identificadas. Com a finalidade de se evitar a geração de resíduos e uso desnecessário de insumos, restos de soluções aquosas não utilizadas foram misturadas e padronizadas, para que fossem utilizadas posteriormente. Os resíduos sólidos de catalisador foram separados por filtros de papel, que juntamente às membranas foram descartados em embalagens plásticas adequadas para resíduos sólidos identificados.

4. Resultados e discussão

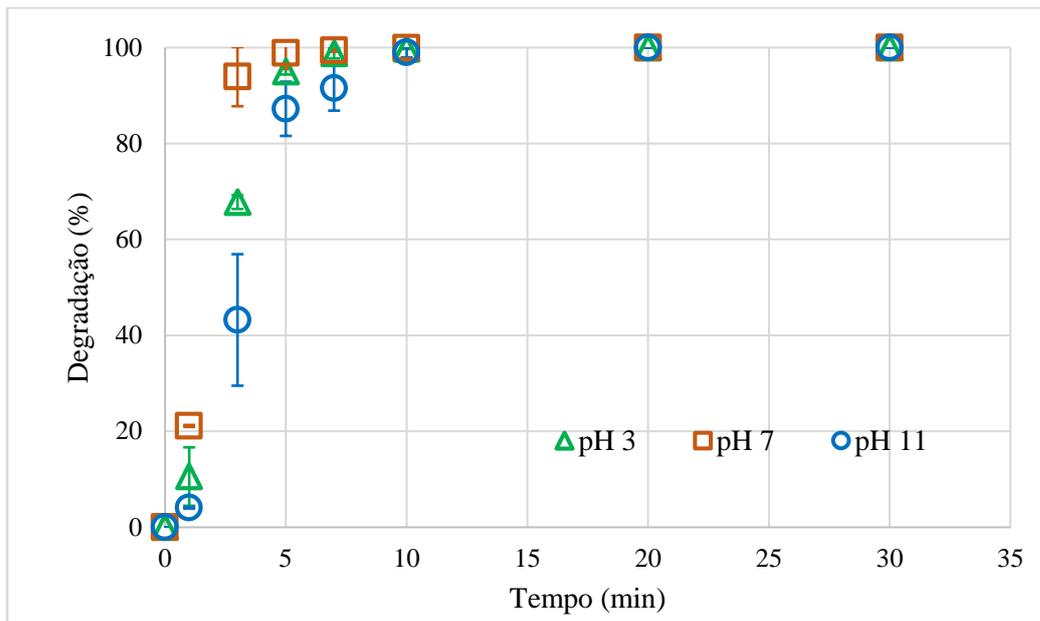
Neste capítulo, serão exibidos e discutidos os resultados obtidos na degradação e mineralização do corante Acid Green 25, do antibiótico Ampicilina e do surfactante Cloreto de Benzalcônio, através das técnicas O_3 , O_3/UV e O_3/Al_2O_3 . Também serão discutidos os resultados dos testes de fotólise e de adsorção e sua influência nas técnicas correlatas.

4.1. Ozonização

4.1.1. Experimentos com Acid Green 25

Os experimentos com o corante Acid Green 25 foram realizados por 30 minutos em diferentes valores de pH (3, 7 e 11), com o intuito de promover diferentes mecanismos de oxidação. A Figura 18 exibe a degradação das moléculas do corante ao longo do tempo reacional.

Figura 18. Degradação do corante AG25 por O_3 , em diferentes valores de pH. Condições experimentais: $C_0=40 \text{ mg L}^{-1}$; Vazão $O_3=1,75 \text{ L min}^{-1}$; 30 minutos.



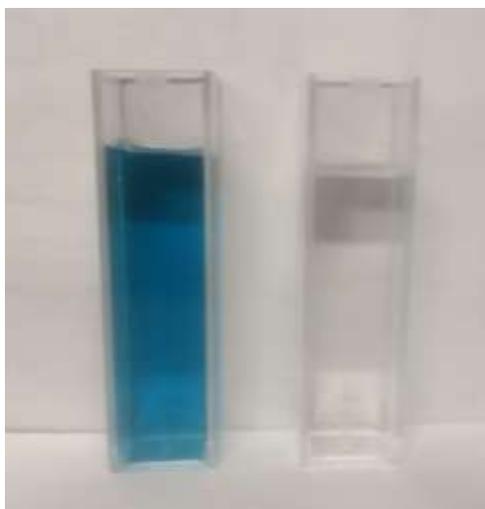
Na Figura 18, é possível perceber que a taxa de degradação do AG25 é muito rápida nos minutos iniciais e decai progressivamente, visto que a taxa de reação é proporcional à concentração do corante (KORDKANDI; ASHIRI, 2015). Após o tempo de 10 minutos, a descoloração é total em todos os valores de pH, entretanto, nos minutos iniciais, observa-se que o processo é favorecido em meio ácido e neutro. Aos 3 minutos de reação atingiu-se 67,8% e 93,9% de degradação nos valores de pH 3 e 7, respectivamente, enquanto no pH 11, o resultado foi de 43,2%.

No meio ácido, as reações diretas com o ozônio molecular predominam. Nestes casos, as reações são bastante específicas: o ozônio reage preferencialmente com grupos doadores de elétrons e insaturações (BILA et al., 2007; DEZOTTI, 2008). No caso das moléculas de AG25, há muitos grupos amina e carboxila disponíveis para ataque eletrofílico, os quais possivelmente reagiram com as moléculas de ozônio pelo mecanismo citado.

O resultado indica que a reação direta entre corante e ozônio apresenta uma cinética mais rápida do que a reação indireta com radicais hidroxila. O meio neutro foi ainda mais eficiente: sob esta condição, são promovidas ambas reações: direta e indireta. As moléculas de corante que não estão participando da reação com o ozônio molecular podem colidir com os radicais, altamente reativos e os mecanismos somados resultam em uma maior eficiência de degradação.

Após os 5 minutos, a remoção variou entre 87,2% e 98%. Testes estatísticos ANOVA, realizados entre os conjuntos de dados, apontaram que a partir de 5 minutos de reação não há diferença estatística significativa entre os diferentes valores de pH na degradação do composto e, portanto, o pH pode ser considerado uma variável flexível, caso o objetivo principal seja a remoção de cor do efluente. É possível que em outras condições reacionais, como concentrações mais elevadas, por exemplo, seja mais expressiva essa diferença de resultado. Na Figura 19 são exibidas amostras do corante antes da ozonização, em seu tom característico, e após 10 minutos.

Figura 19. Solução aquosa de AG25 antes (E) e após (D) ozonização.



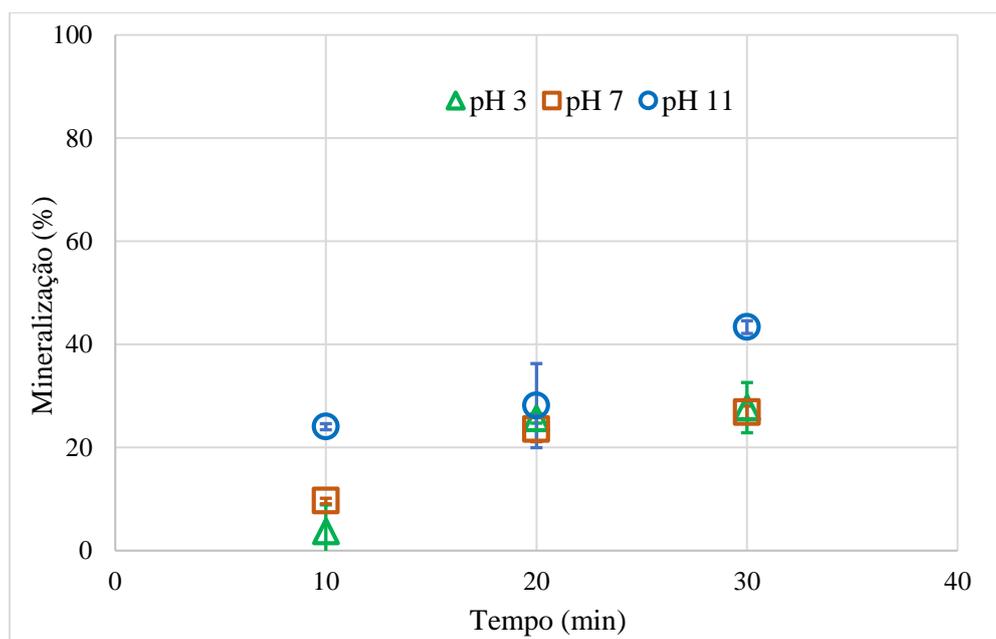
Fonte: elaborado pela autora.

Liu, Luo e Wei (2007) investigaram a ozonização de três corantes azuis antraquinona de massas molares e estruturas distintas: Reactive Brilliant Blue-X-BR ($M=637 \text{ g mol}^{-1}$); Cationic Blue FGL ($M=463 \text{ g mol}^{-1}$) e Direct Fast Blue ($M=941 \text{ g mol}^{-1}$). Os autores observaram que quanto maior a massa molar, para uma mesma concentração em mg L^{-1} , menor a concentração molar. Como consequência, maior a taxa de descoloração, visto que menor o número de grupos cromóforos a serem degradados. A rápida degradação do corante Reactive brilliant blue-X-BR, cuja massa molar e estrutura são relativamente similares do AG25 ($M=622 \text{ g mol}^{-1}$), coincide com os resultados apresentados na Figura 16. Além disso, todos os corantes foram efetivamente degradados em meio ácido, o que os autores atribuíram à reação direta com ozônio molecular.

No trabalho de Fanchiang e Tseng (2009), a degradação do corante antraquinona Reactive Blue 19 foi feita com ozônio nas faixas ácida, neutra e básica de pH. Foram obtidos resultados muito semelhantes aos encontrados com o corante AG25: as taxas de degradação nos valores de pH 3.5 e 5.7 foram maiores do que a taxa em pH 10.5, indicando que o mecanismo de reação direta predomina sobre a reação radicalar. Após 10 minutos de reação, em toda a faixa de pH obteve-se total degradação do corante. Os pesquisadores propuseram dois mecanismos de reação: o ozônio, de caráter eletrofílico, pode iniciar a reação atacando os grupos amina, que possuem par de elétrons livres. Dessa interação pode ocorrer a quebra de ligação entre o nitrogênio e anéis aromáticos, ou a amina pode ser oxidada ao grupo nitro. O ozônio pode, também, atacar os grupos sulfônicos e vinil-sulfônicos, liberando íons sulfato. Como os grupos funcionais e a estrutura base dos corantes antraquinona são iguais, com variações de ligantes nas moléculas, espera-se que mecanismos reacionais muito semelhantes ocorram (MADAN, 2013) na degradação dos mesmos por ozonização direta, o que justificaria a semelhança dos resultados encontrados neste trabalho e nos demais citados.

Por outro lado, ao avaliar-se a mineralização do corante, foi observado um resultado mais satisfatório em pH 11. Em meio básico, a molécula de ozônio fica instável e se converte a radicais hidroxila, cujo caráter oxidativo é maior do que o de suas moléculas de origem (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010). A Figura 20 exibe os resultados de mineralização (%) do AG25 ao longo do tempo.

Figura 20. Mineralização do AG25 por O_3 , em diferentes valores de pH. Condições experimentais: $C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$; Vazão $O_3=1,75 \text{ L min}^{-1}$; 30 minutos.



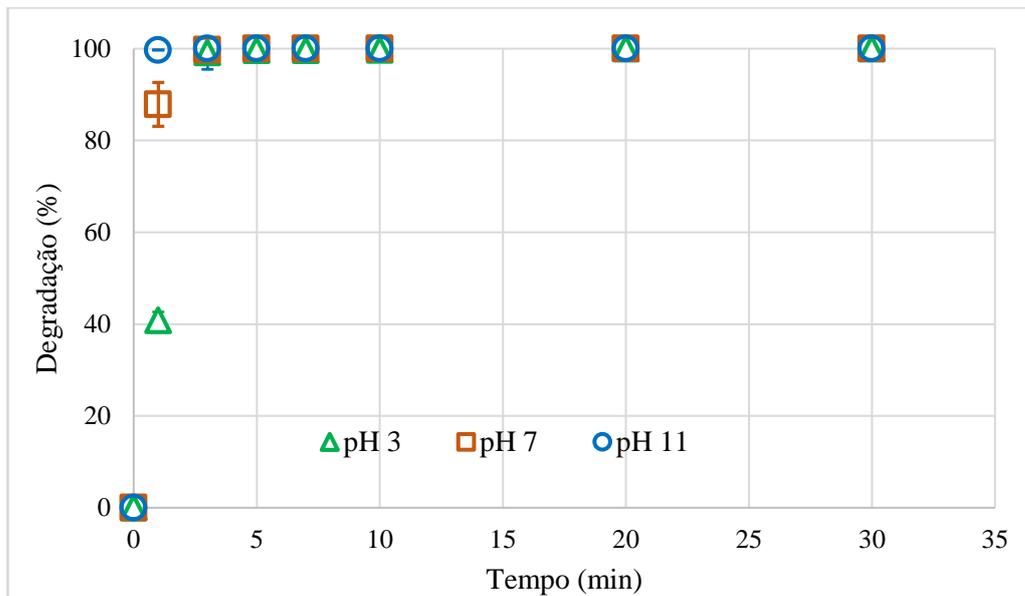
Observa-se na Figura 20 uma proximidade de comportamento nos valores de pH 3 e 7 na mineralização do AG25. Em contrapartida às taxas de degradação, para que as moléculas sejam mineralizadas é necessária uma sequência reacional, em que os primeiros subprodutos de degradação do corante sejam quebrados em outros menores e assim por diante, até sua conversão em gás carbônico, água e outras substâncias inorgânicas. No caso do meio ácido e do meio neutro, a partir de 20 minutos, atinge-se um platô de aproximadamente 25% de mineralização, possivelmente devido à baixa reatividade do ozônio molecular com os subprodutos.

Os radicais hidroxila presentes em meio básico atacam as moléculas de AG25 com alta eficiência e inespecificidade, e a progressão contínua na mineralização das moléculas significa que os radicais também conseguem degradar os subprodutos iniciais. Uma mineralização de 24% foi atingida em 10 minutos, metade do tempo necessário para a mesma eficiência em outros pHs. Ao final de 30 minutos, expressivos 43,3% de mineralização foram atingidos. Através de testes estatísticos ANOVA, concluiu-se que há diferença significativa entre os conjuntos de dados, e, portanto, o meio básico é o mais eficiente quando o objetivo é a mineralização do poluente.

4.1.2. Experimentos com Ampicilina

Os resultados de degradação da ampicilina por ozonização pura nos pHs 3, 7 e 11 estão exibidos na Figura 21.

Figura 21. Degradação da AMP por O₃, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L⁻¹; Vazão O₃=1,75 L min⁻¹; 30 minutos.



Na Figura 21 destaca-se a rápida degradação da ampicilina em todas as condições de pH. Em apenas 1 minuto de reação, a degradação das moléculas é completa em meio básico, e atinge 87,9% em pH 7 e 40,9% em pH 3, com distinção estatística entre os pontos confirmada por teste ANOVA (valor-p<0,05). A partir de 3 minutos, em todos os pHs obteve-se degradação total do fármaco.

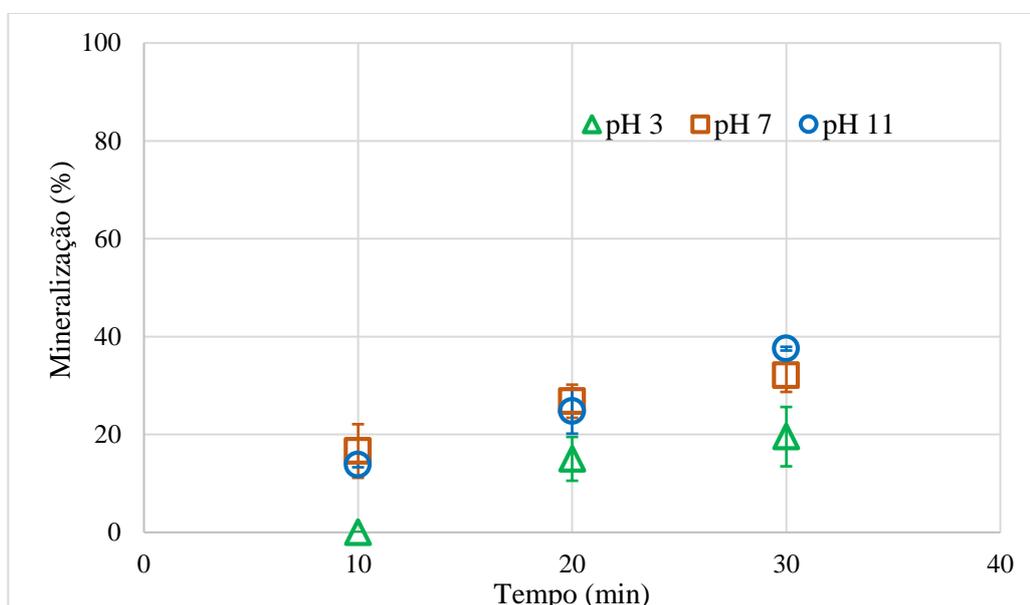
O resultado implica que tanto a reação com o ozônio molecular quanto a reação radicalar apresentam rápida cinética. A ampicilina, assim como outros antibióticos da mesma classe química, é altamente reativa devido à presença de grupos ricos em elétrons, tais como o anel β-lactâmico, o átomo de enxofre do anel de 5 átomos e as aminas. Nos pHs 7 e 3, a molécula encontra-se na forma *zwitterion*, com a amina primária protonada (carga positiva) e a carboxila desprotonada (carga negativa) (PETERSON et al., 2010). Sob essas condições, os principais núcleos de ataque pelo ozônio molecular são o átomo de enxofre e o anel β-lactâmico (ANDREOZZI et al., 2005). Os radicais hidroxila atacam ainda mais rapidamente a molécula, devido ao seu alto potencial de redução e inespecificidade.

Segundo Andreozzi et al. (2005), em um estudo sobre a ozonização da amoxicilina, outro antibiótico da mesma classe, o ozônio molecular reage com o enxofre e forma sulfóxidos, grupos instáveis que rapidamente podem ajudar a promover a continuação das reações de degradação. O anel β-lactâmico, tanto pela sua conformação como pela ligação dupla com o oxigênio é muito instável e rapidamente quebrado. A amoxicilina é comparável

à AMP pois suas estruturas químicas são quase idênticas, diferindo por uma hidroxila fenólica ligada ao anel aromático na amoxicilina e ausente na AMP. Os autores obtiveram uma degradação acima de 90% após 4 minutos, em pH 5.5, e uma mineralização de 18,2%, valor intermediário aos resultados obtidos em pH 3 e 7 no presente trabalho, como será discutido a seguir.

Na Figura 22, constam os resultados de mineralização da AMP por ozonização nos pHs 3, 7 e 11.

Figura 22. Mineralização da AMP por O₃, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: C₀=20 mg L⁻¹; Vazão O₃=1,75 L min⁻¹; 30 minutos.



Pode-se perceber que as maiores mineralizações foram atingidas em pHs 11 e 7, e, no meio ácido, a alta seletividade do ozônio molecular levou a uma taxa de mineralização inferior em todos os instantes de tempo. Em 20 minutos de reação, as mineralizações variaram de 15 a 26,8%, e, após o tempo de 30 minutos, foram atingidos os valores de 19,6% (pH 3), 32% (pH 7) e 37,5% (pH 11). Testes ANOVA confirmaram que há diferença estatística significativa entre os resultados, concluindo-se, por fim, que o meio altamente básico é o mais indicado para que se atinja um índice de mineralização mais satisfatório.

Ao estudar a ozonização de soluções de ampicilina e amoxicilina nos pHs 3 e 11, Souza (2016) observou valores de mineralização superiores para os dois compostos em meio básico. Após 60 minutos de reação e utilizando a concentração inicial dos antibióticos e a

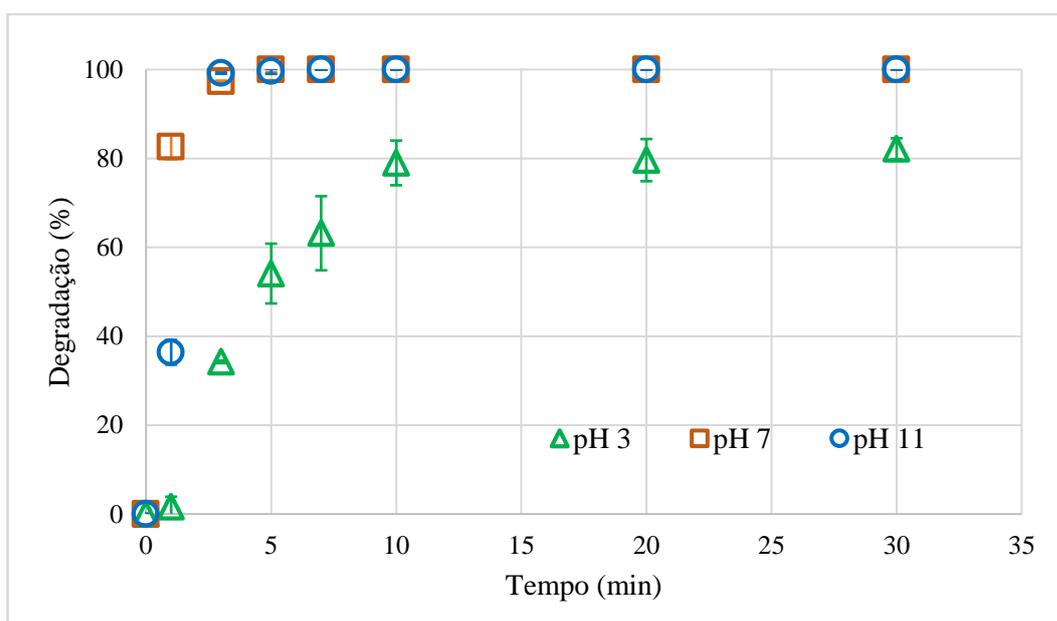
vazão de gás iguais a 20 mg L^{-1} e 1 L min^{-1} , respectivamente, foram atingidas as mineralizações de 36,4% (ampicilina) e 60,4% (amoxicilina) em pH 11. A mineralização da ampicilina obtida pela autora ficou muito próxima à encontrada neste trabalho (37,5%), após 30 minutos. A semelhança dos resultados, praticamente equivalentes em tempos diferentes, pode ser justificada pois a vazão de gás utilizada no presente trabalho ($1,75 \text{ L min}^{-1}$) é 75% maior à utilizada no trabalho de comparação e, por consequência, um resultado muito próximo foi obtido com a metade do tempo de aplicação. Quanto maior a vazão de gás, maior a quantidade de ozônio por unidade de tempo que entra no sistema e maior a quantidade de moléculas e/ou radicais hidroxila que reagem com as moléculas do composto estudado.

Estudos com outros antibióticos β -lactâmicos também atingiram melhores resultados em meio básico, endossando que o mecanismo indireto é mais eficiente para esses fármacos. Balcioglu e Ötger (2003) obtiveram 71% de remoção de DQO de Penicilina VK, com ozonização em pH 11 por 60 minutos, enquanto Arslan-Alaton e Caglayan (2005) atingiram 50% de mineralização da Penicilina G após 60 minutos de ozonização em pH 12.

4.1.3. Experimentos com Cloreto de Benzalcônio

Os resultados de degradação (%) do cloreto de benzalcônio ao longo do tempo, nos pHs 3, 7 estão ilustrados na Figura 23.

Figura 23. Degradação do BZK por O_3 em diferentes valores de pH. Condições experimentais: $C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$; Vazão $\text{O}_3=1,75 \text{ L min}^{-1}$; 30 minutos.



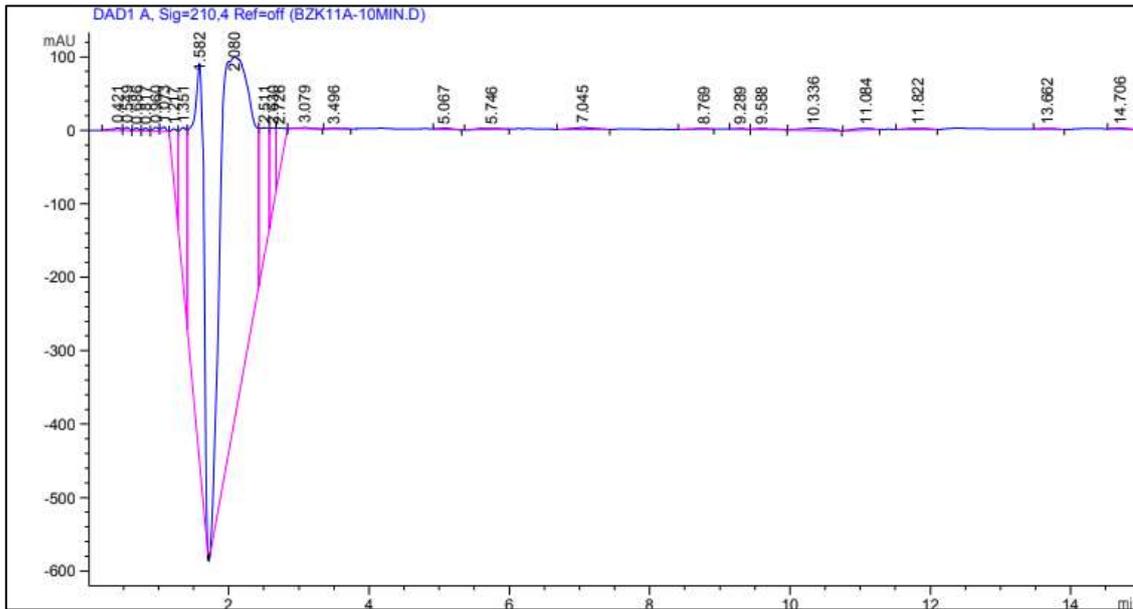
Na Figura 23 é perceptível a rápida degradação do BZK nos pHs 7 e 11, enquanto no pH 3, a degradação é lenta e incompleta, mesmo após 30 minutos. Após 3 minutos de reação, a degradação é total nos pHs 7 e 11, em presença de radicais livres, e um teste ANOVA confirmou que não há diferença estatística entre os pontos. Em meio ácido, a partir de 10 minutos a remoção fica estagnada em torno de 80%, sugerindo que os subprodutos gerados pela ozonização direta se encontram em seu maior estado de oxidação ou muito pouco reativos, como compostos aromáticos.

De acordo com mecanismos clássicos de reações orgânicas, o esperado pelo ataque eletrofílico do ozônio é o rompimento da ligação entre o anel aromático e o átomo de nitrogênio, para formação de ácidos carboxílicos e aldeídos com a porção aromática, aminas com a porção alifática remanescente, além de produtos da quebra do anel benzênico, como o próprio gás carbônico (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012), que justifica a mineralização parcial do BZK em meio ácido, como será visto na Figura 24.

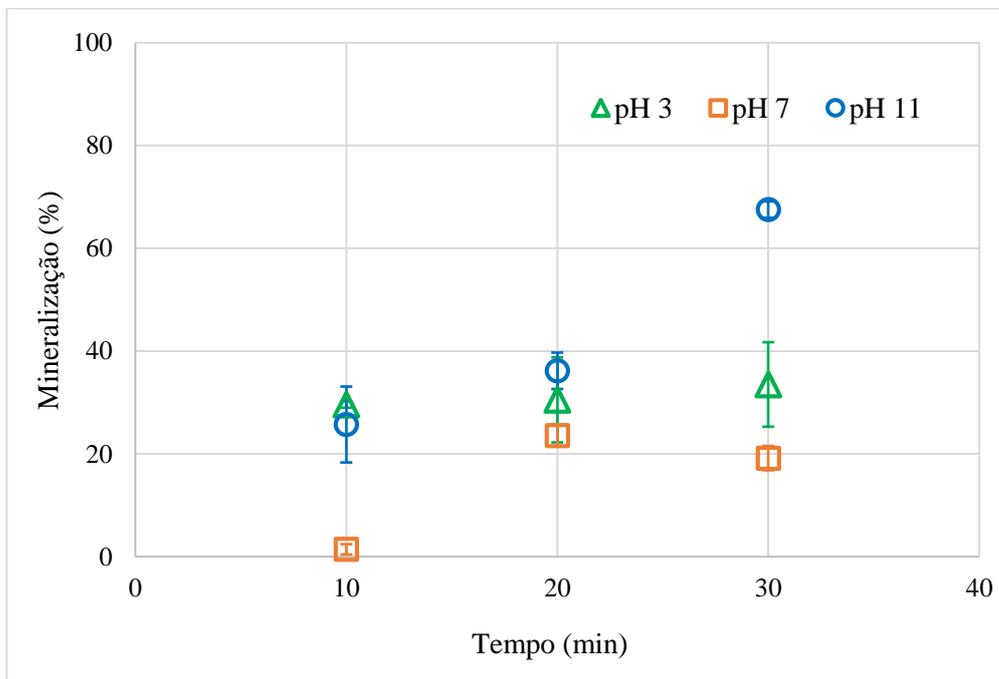
Khan et al. (2017) propuseram um conjunto de rotas de degradação de cloretos de benzalcônio pelo processo O_3/H_2O_2 . O autor propôs seis diferentes rotas que degradação que incluem a hidroxilação do anel aromático e a quebras das ligações entre nitrogênio e carbono com parcela aromática e entre nitrogênio e carbono com parcela alifática, para formação de cerca de 25 subprodutos, incluindo diversos ácidos orgânicos. O decréscimo no pH da solução final foi observado pelos autores como indício de formação dos ácidos; o mesmo foi observado no presente trabalho em pH 11: ao final dos 30 minutos de reação o pH se encontrava em aproximadamente 9. Os espectros de HPLC resultantes do acompanhamento da reação ao longo do tempo, em pH 11, exibiram diversos picos – cerca de 30 - distintos e pequenos, o que reforça que muitos compostos orgânicos de pequeno peso molecular são formados, como é mostrado na Figura 24. O tempo de retenção do cloreto de benzalcônio é em torno de 12,8 minutos, e o espectro indica a ausência do composto após 10 minutos de reação. A rota radicalar proposta por Lee (2018), ao utilizar o processo peróxido/persulfato para degradar um determinado tipo de BZK, também incluiu diversos ácidos carboxílicos menores e subprodutos semelhantes.

Os resultados de mineralização do BZK, nos três pHs estudados, podem ser conferidos na Figura 25.

Figura 24. Espectro de HPLC da degradação de BZK após 10 minutos, em pH 11.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 25. Mineralização do BZK por O_3 , em diferentes valores de pH. Condições experimentais: $C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$; Vazão $O_3=1,75 \text{ L min}^{-1}$; 30 minutos.

Os resultados indicam que a mineralização foi mais efetiva no pH 11, em concordância com os resultados de degradação: em 20 e 30 minutos atingiram-se 36,2% e 67,6% de mineralização, respectivamente. Além disso, em pH 3 não houve diferença estatística

significativa entre os pontos (valor- $p > 0,05$), todos em torno de 30% de mineralização, indicando que tanto a degradação quanto a mineralização cessam ou têm suas velocidades consideravelmente diminuídas a partir de 10 minutos em meio ácido. A mineralização em pH 7 foi, estatisticamente, muito semelhante à do pH 3, após 30 minutos (valor- $p > 0,05$), o que indica que podem ser obtidos resultados muito semelhantes com ambas condições.

Um motivo pelo qual os resultados em pH 7 foram inferiores aos demais pode ser devido aos íons cloreto, que pelo equilíbrio iônico encontram-se livres em grande quantidade. De acordo com Lee et al. (2018), estes ânions podem reagir com os radicais hidroxila, formando outras espécies menos reativas e diminuindo a ação do processo oxidativo.

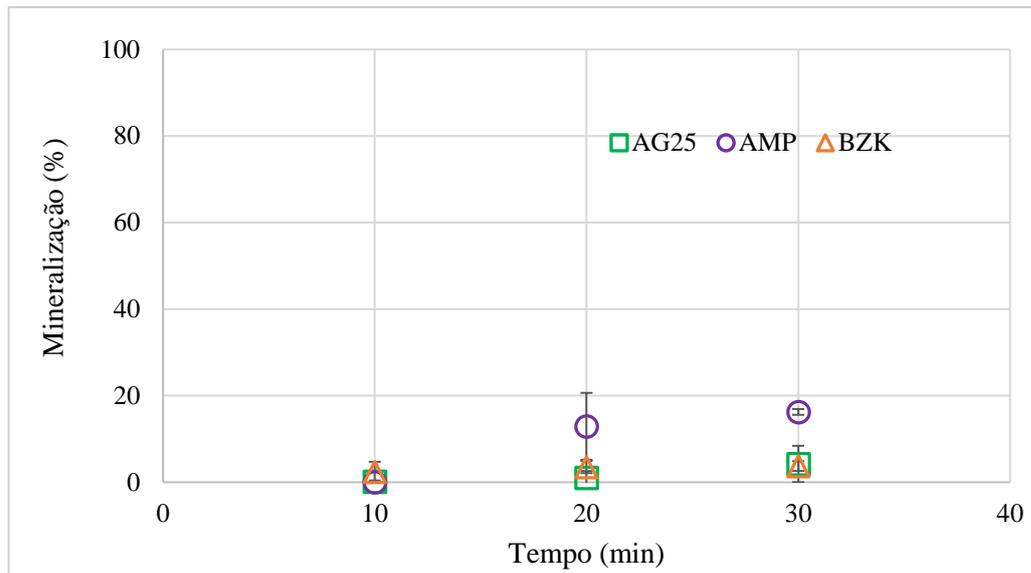
4.2. Influência da radiação UV – O₃/UV

Os experimentos de O₃/UV foram realizados sob as mesmas condições do processo de ozonização, nos pH 3, 7 e 11 e por 30 minutos. O processo de fotólise direta das moléculas também pode ocorrer e deve ser levado em consideração na avaliação dos resultados. Ensaios de fotólise foram realizados em pH 7, visto que, em geral, os efluentes encontram-se na faixa neutra e os resultados nessa condição foram intermediários aos demais.

4.2.1. Ensaios de fotólise

Os testes de fotólise foram realizados com a exposição da solução dos contaminantes à radiação UV-C. Algumas substâncias são fotossensíveis e podem ser degradadas diretamente pela radiação. Os resultados da mineralização dos compostos ao longo do tempo podem ser vistos na Figura 26.

Figura 26. Mineralização de AG25, AMP e BZK por fotólise (UV-C) ao longo do tempo. Condições experimentais: $C_0=40 \text{ mg L}^{-1}$ (AG25) e $C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$ (AMP e BZK); $\text{pH}=7$; Potência=96W; 30 minutos.



Na Figura 26 é possível perceber que o efeito da radiação UV-C após 30 minutos foi muito discreto nos compostos AG25 e BZK, com 4,2% e 3,7% de mineralização, respectivamente, enquanto na AMP seu efeito foi mais pronunciado, chegando-se a 16,2% de mineralização.

Alguns estudos prévios investigaram o processo de fotólise de antibióticos β -lactâmicos, atingindo resultados muito próximos do encontrado para a ampicilina. Timm e colaboradores (2019) atribuíram à reação de descarboxilação grande parte da mineralização atingida (<20%) para quatro penicilinas, entre elas a ampicilina. O valor encontrado pelos autores coincidiu com a mineralização obtida no presente trabalho.

No caso do cloreto de benzalcônio, há pouquíssimos relatos na literatura sobre sua degradação por fotólise. Lee et al. (2018) observaram que o BZK é altamente afetado pela radiação UV, degradando-se em mais de 50%. Entretanto, não foi reportada a mineralização do composto. Considerando-se a mineralização obtida no presente trabalho, infere-se que a radiação é capaz de degradar o composto a subprodutos fotoestáveis, principalmente, e, portanto, atinge-se baixos índices de mineralização.

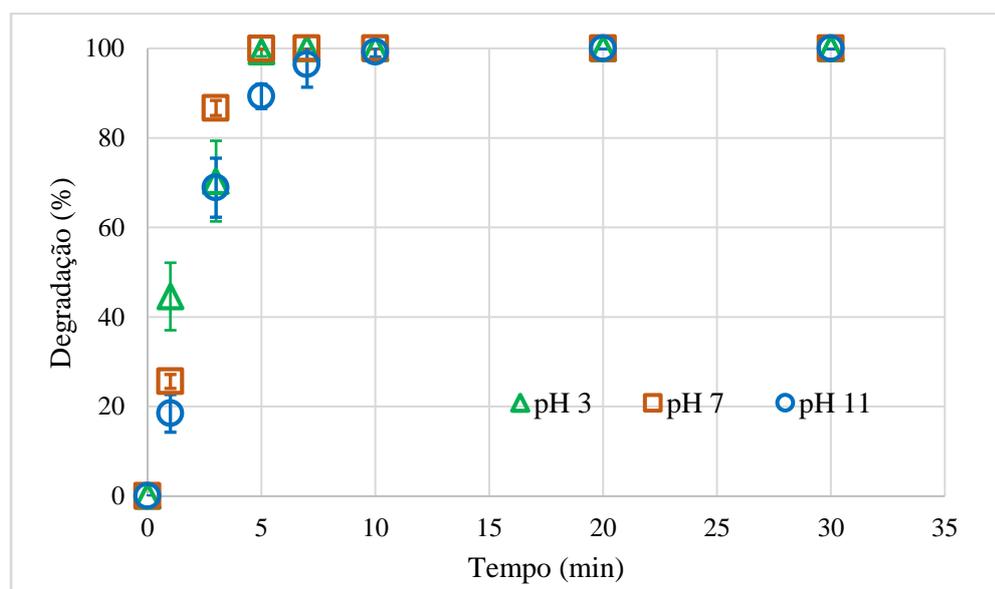
Corantes sintéticos, por sua vez, são projetados para resistir ao desbotamento, ou seja, à fotodegradação. Muitos estudos reportam na literatura a fotólise de corantes do tipo azo, mas acerca de corantes antraquinona as informações são mais escassas. Perkowski e

Ledakowicz (2002) testaram a fotólise do corante antraquinona Polan Blue E2R em diferentes sistemas, obtendo cerca de 50% de degradação com lâmpadas UV₂₅₄ de 15W e menos de 10% com outros tipos de lâmpada, também UV₂₅₄. Avaliando o Acid Green 25, cuja molécula é comparativamente muito mais complexa do que a do corante Polan Blue E2R, não houve descoloração perceptível ao final do processo, indicando que um pequeno percentual das moléculas foi degradado e então mineralizado.

4.2.2. Experimentos com Acid Green 25

A degradação do AG25 pelo processo O₃/UV foi investigada nos três valores de pH propostos (3, 7 e 11) por 30 minutos. A Figura 27 mostra os resultados obtidos.

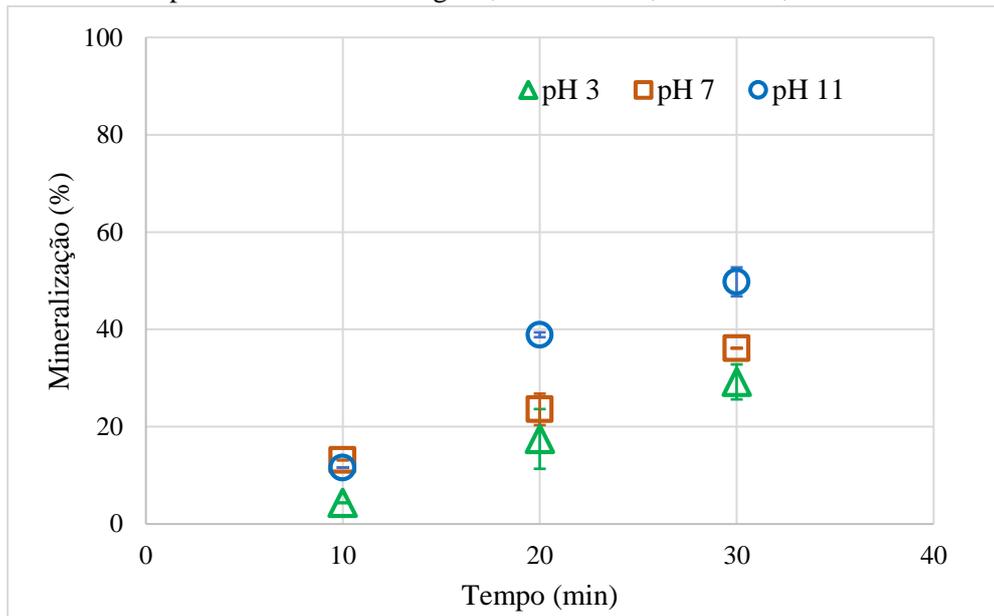
Figura 27. Degradação do corante AG25 por O₃/UV, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=40 mg L⁻¹; Vazão O₃=1,75 L min⁻¹; 30 minutos.



Os resultados obtidos demonstram que, em concordância com os resultados do item 4.1.1, pela ozonização, a degradação do AG25 foi mais rápida nos pHs mais baixos (3 e 7). Após o período de 5 minutos, a degradação foi total nestes pHs, enquanto que em meio básico, foi necessário o tempo de 10 minutos para a total descoloração. Através de testes ANOVA, os conjuntos de dado podem ser considerados estatisticamente iguais a partir de 7 minutos, sendo este tempo, portanto, suficiente para degradar o corante em toda a faixa de pH.

Os resultados referentes à mineralização do AG25 nos três pHs são exibidos na Figura 28.

Figura 28. Mineralização do AG25 por O₃/UV, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=40 mg L⁻¹; Vazão O₃=1,75 L min⁻¹; 30 minutos.



Também em concordância com os resultados da ozonização direta, a mineralização foi mais efetiva em meio básico, devido aos ataques inespecíficos dos radicais hidroxila. A radiação UV provocou uma melhora geral na ação do ozônio: após 30 minutos, atingiu-se 29,2%, 36,1% e 49,8% de mineralização do AG25 nos pHs 3, 7 e 11, respectivamente. Os testes ANOVA indicaram que, após 10 minutos de reação, quando finalmente todas as moléculas já haviam sido degradadas, a mineralização nas três condições é muito semelhante (valor- $p > 0,05$), mas em 20 e 30 minutos foram considerados significativamente distintos (valor- $p < 0,05$). A tendência clara na Figura 28 é a de melhora na mineralização do corante com o aumento do tempo de ozonização, sugerindo que o processo tende a atingir mineralizações ainda maiores com tempos superiores a 30 minutos. O pequeno aumento observado na mineralização do corante em pH 11 por O₃/UV (49,8%), se comparado com o resultado exibido na Figura 20, de mineralização por O₃ (43%), pode ser devido ao excesso de ozônio no sistema, o que dificulta a percepção do efeito do UV.

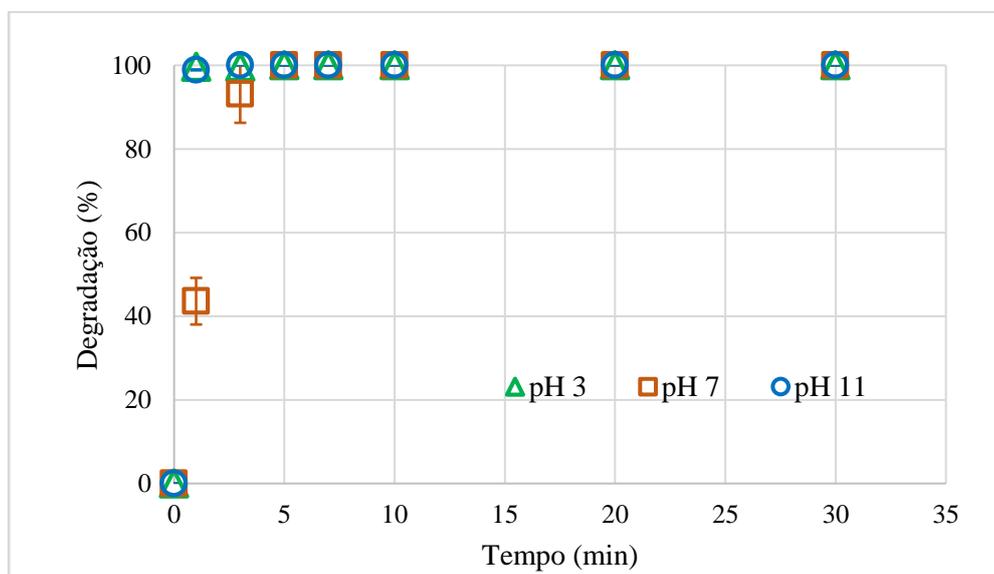
Liu e colaboradores (2004) avaliaram a degradação de um efluente têxtil concentrado por O₃ e O₃/UV e observaram que a radiação foi capaz de melhorar a eficiência do ozônio na descoloração do efluente, tanto em meio ácido quanto em meio básico. No meio ácido, as moléculas de ozônio predominam e a presença do UV ocasiona a degradação de parte das moléculas em radicais hidroxila, proporcionando ao meio, desta forma, também a reação indireta. Já em meio básico, o UV pode acelerar a decomposição do ozônio, aumentando a quantidade de radicais livres em menos tempo de reação.

Em alguns casos, a radiação UV não provoca melhora significativa na ozonização de corantes, como foi demonstrado por De Carvalho et al. (2018). Os autores investigaram a degradação e mineralização do corante azo Acid Black 210 e constataram que apenas em pH 3 foi observado o aumento de 0% para aproximadamente 20% de mineralização, enquanto nos pHs 7 e 11 o efeito do UV não foi perceptível. Os resultados levam a crer que a radiação UV pode potencializar os efeitos do ozônio sobre corantes, mas seu efeito depende da composição do efluente e de efeitos de matriz.

4.2.3. Experimentos com Ampicilina

Os resultados referentes à degradação da ampicilina por O₃/UV em diferentes pHs encontram-se na Figura 29.

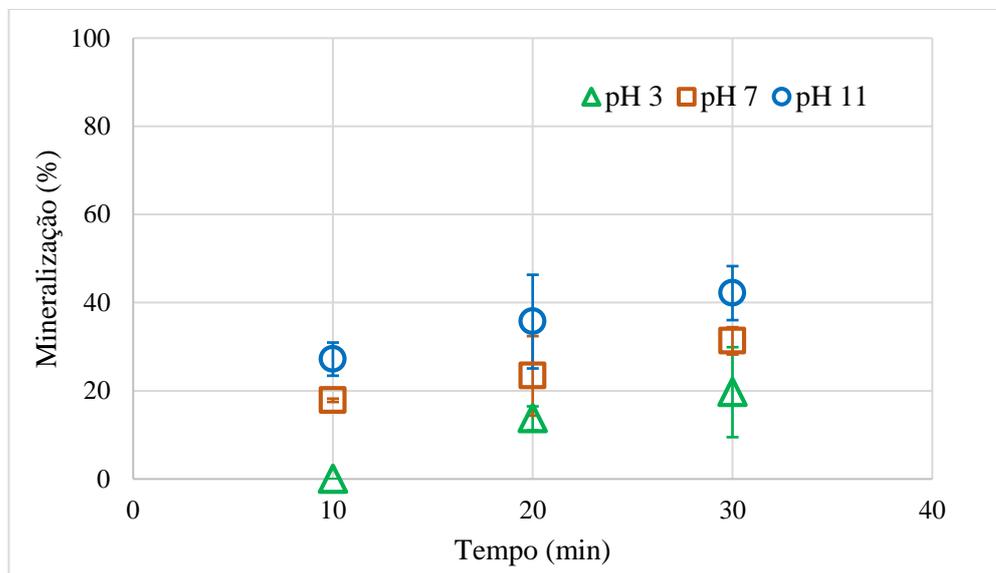
Figura 29. Degradação da AMP por O₃/UV, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L⁻¹; Vazão O₃=1,75 L min⁻¹; 30 minutos.



Os resultados presentes na Figura 29 mostram que a radiação UV influencia positivamente na degradação da ampicilina em pH 3: em 1 minuto de reação foi atingida a total degradação sob esta condição. Diferentemente, em pH 7 a degradação foi incompleta, possivelmente devido aos efeitos de matriz e erros experimentais. De um modo geral, em 3 minutos de reação a degradação pode ser considerada total em todas as condições, visto que

o teste ANOVA apontou que não há diferença estatística entre os pontos a partir desse tempo. Os resultados de mineralização constam na Figura 30.

Figura 30. Mineralização da AMP por O₃/UV, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L⁻¹; Vazão O₃=1,75 L min⁻¹; 30 minutos.



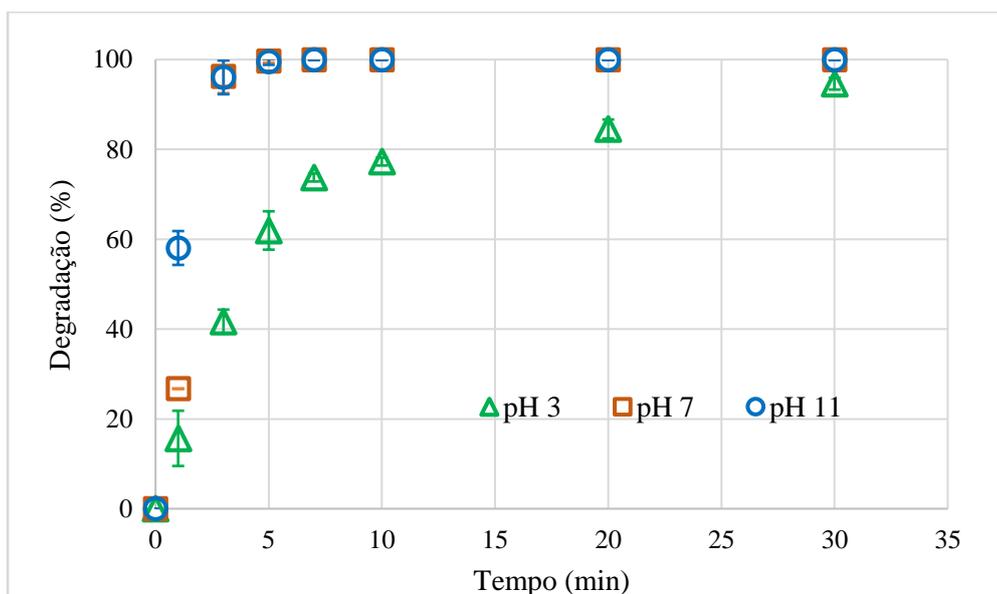
Comparativamente ao ozônio puro, as mineralizações em pH 3 e 7 por O₃/UV não aumentaram após 30 minutos, permanecendo em torno de 19% e 31%, respectivamente. No pH 11, a mineralização média subiu de 37,5% para 42,2%, entretanto um teste ANOVA entre os conjuntos de dados apontou que não houve diferença estatística entre os dados.

Souza (2016), ao comparar as técnicas de O₃ e O₃/UV na mineralização de ampicilina e da amoxicilina, constatou que para o sistema e condições experimentais aplicados, a radiação UV apresentou relevância estatística na mineralização da ampicilina, mas não para a amoxicilina. Um fator que pode ter influenciado no resultado foi a incidência de radiação na solução aquosa de ampicilina. Nos experimentos do presente trabalho, foi utilizada uma coluna graduada de vidro borossilicato e parte da radiação pode ser sido absorvida pela coluna e pela tinta da graduação. Conclui-se que a radiação incidente, nas condições experimentais aplicadas, não foi suficiente para melhorar o rendimento da ozonização. O uso de colunas de quartzo é o mais adequado, pois o material permite a passagem praticamente total de radiação (CHANG et al., 2012). Por questões como custo e aplicabilidade, optou-se pela coluna de vidro, também utilizada por outros trabalhos (AGUINACO et al., 2012; DE CARVALHO et al., 2018; ORGE; FARIA; PEREIRA, 2017).

4.2.4. Experimentos com Cloreto de Benzalcônio

A degradação (%) do BZK por O₃/UV nos pHs estudados está ilustrada na Figura 31.

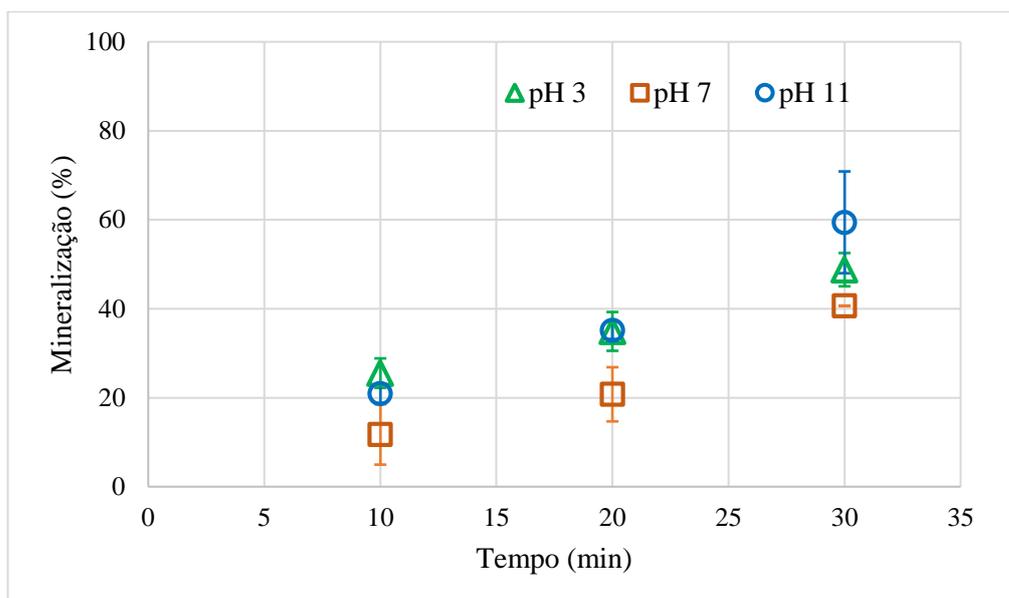
Figura 31. Degradação do BZK por O₃/UV, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L⁻¹; Vazão O₃=1,75 L min⁻¹; 30 minutos.



Os resultados demonstram que, assim como por O₃, o ozônio combinado a UV foi mais eficiente nos pHs 7 e 11, atingindo praticamente 100% de degradação das moléculas em 3 minutos de reação, sem diferença estatística significativa (valor-p>0,05). De forma similar, o pH 3 apresentou menor velocidade de degradação, porém, a degradação alcançada em 30 minutos de reação foi de 94,6%, comparativamente maior aos 82% de degradação pela ozonização simples. O resultado pode ser atribuído à capacidade da radiação UV de degradar as moléculas de ozônio em radicais hidroxila, que por sua vez conseguem degradar com mais eficiência as moléculas do BZK. Em pH 7, no primeiro minuto de reação o resultado (25%) foi inferior ao resultado obtido por ozonização (85%), sugerindo variações entre os sistemas e erros experimentais.

Os valores de mineralização (%) por O₃/UV encontram-se na Figura 31.

Figura 32. Mineralização do BZK por O₃/UV, em diferentes valores de pH. Condições experimentais: Co=20 mg L⁻¹; Vazão O₃=1,75 L min⁻¹; 30 minutos.



Os resultados de mineralização do BZK por O₃/UV, exibidos na Figura 32, seguem a mesma lógica dos resultados obtidos por O₃: a mineralização foi mais efetiva em pH 11, com o processo mais lento em pH 7. Em análises estatísticas ANOVA comparando os sistemas O₃ e O₃/UV, observou-se que não houve diferença estatística para os pHs 3 e 11 em todos os tempos, atingindo-se 48,8% e 59,4% de mineralização, respectivamente, no processo fotocatalisado em 30 minutos. Em pH 7 os efeitos da radiação foram mais pronunciados: a mineralização passou de 20% para 40%.

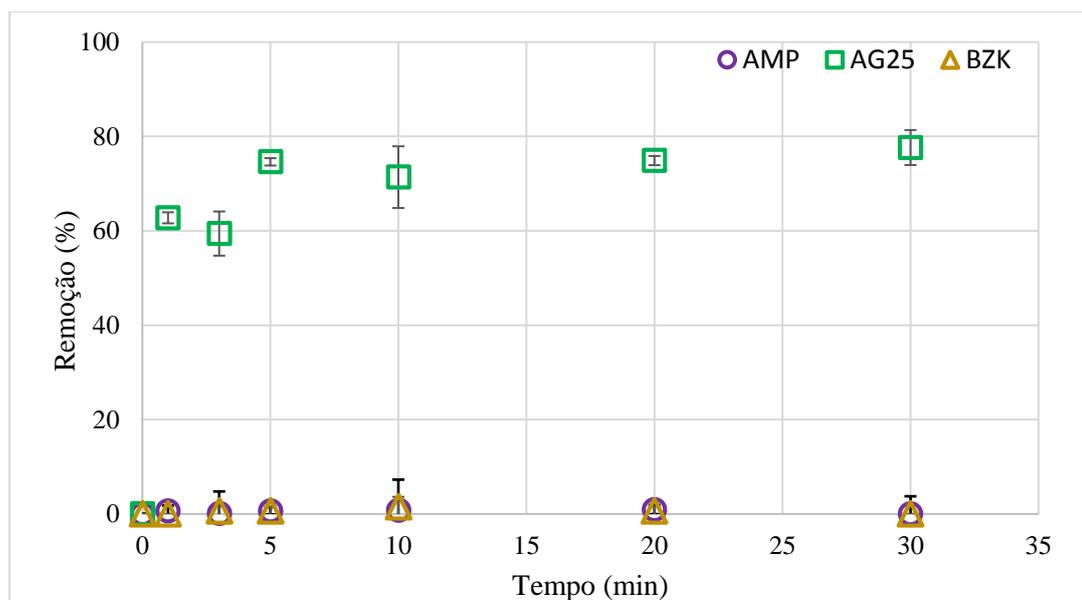
4.3. Ozonização heterogênea – O₃/Al₂O₃

Os experimentos de ozonização catalítica heterogênea foram realizados apenas em pH 7, com o intuito de não alterar a estrutura e a superfície do sólido; testes prévios de adsorção foram feitos entre os três compostos e o catalisador, a fim de se obter indícios sobre os mecanismos envolvidos no processo.

4.3.1. Ensaio de adsorção

Os testes de adsorção foram efetuados em pH 7, pelo tempo de 30 minutos. Os resultados foram expressos em remoção percentual por tempo, como mostra a Figura 33.

Figura 33. Adsorção de AMP, AG25 e BZK em alumina ao longo do tempo. Condições experimentais: $C_0=40 \text{ mg L}^{-1}$ (AG25) e $C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$ (AMP e BZK); pH 7; Vazão $O_3=1,75 \text{ L min}^{-1}$; 30 minutos.



Pela Figura 33, nota-se que o único composto que interagiu fortemente com a alumina em pH 7 foi o corante AG25. Em 1 minuto de contato entre as fases, 62,8% do corante em solução adsorveu na superfície do sólido, como pôde se percebido experimentalmente: a alumina, de cor branca, adquiriu o tom verde azulado do corante.

O pH é uma variável fundamental no processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014) e, conseqüentemente, também na ozonização heterogênea. Em pH 7, a alumina encontra-se abaixo, porém ainda próxima, do seu ponto de carga zero ($pH_{PCZ}=8.9$). Nessa condição, o sólido apresenta algumas cargas positivas e grupos hidroxila neutros em sua superfície (IKHLAQ; BROWN; KASPRZYK-HORDERN, 2012).

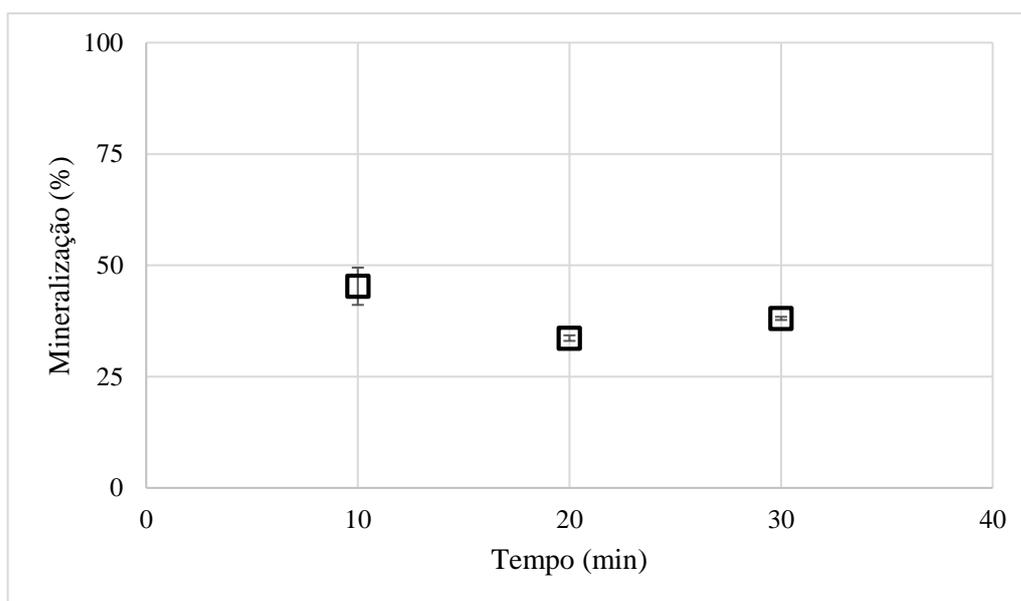
O corante AG25 possui em sua estrutura molecular dois grupos sulfônicos conjugados com cátions de sódio. Em meio aquoso, os cátions ficam em solução e os grupos sulfônicos ficam carregados negativamente. O processo de adsorção ocorre através de forças eletrostáticas entre os grupos sulfônicos e as cargas positivas da alumina.

No caso da ampicilina, cujos valores de pKa são 2,5 e 7,1 (VÖLGYI et al., 2007), as moléculas encontram-se na forma *zwitterion*, neutras, e possivelmente não há interações suficientemente fortes para que as moléculas de AMP adsorvam. O cloreto de benzalcônio, por ser um sal quaternário de amônio, ao solubilizar libera íons cloro e fica na forma catiônica (SALAGER, 2002), o que resulta em forças de repulsão entre as cargas positivas do BZK e da superfície da alumina, e por fim, a adsorção não ocorre.

4.3.2. Experimentos com Acid Green 25

A Figura 34 exibe os resultados de mineralização do corante AG25 por ozonização heterogênea, ao longo de 30 minutos.

Figura 34. Mineralização do AG25 por O_3/Al_2O_3 em pH 7. Condições experimentais: $C_o=40\text{ mg L}^{-1}$; $[Al_2O_3]=1\text{ g L}^{-1}$; Vazão $O_3=1,75\text{ L min}^{-1}$; 30 minutos.



Pode-se observar graficamente que a remoção de carbono orgânico em 10 minutos de processo foi de 45,2%, seguida de um decréscimo para 33,6%, em 20 minutos, até que a mineralização de 38,1% foi atingida, aos 30 minutos. Os resultados podem ser atribuídos à soma dos processos de adsorção e ozonização do corante. Nos minutos iniciais, o corante adsorve na superfície da alumina, como foi percebido pela coloração azul-esverdeada que o sólido adquiriu. Simultaneamente, as reações de degradação com o ozônio e os radicais acontecem, então a remoção de carbono orgânico, em 10 minutos, equivale à parcela de

moléculas que foram mineralizadas somada à parcela de moléculas que ainda se encontram adsorvidas no catalisador.

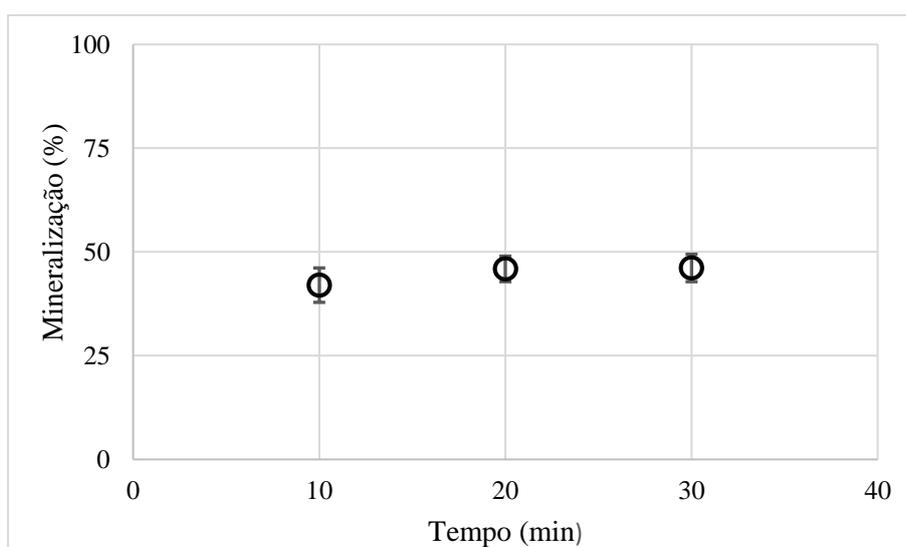
Entre os períodos de 10 e 20 minutos, foi notada a descoloração do catalisador, que ocorreu após a descoloração total da solução. Os resultados obtidos em 20 e 30 minutos, portanto, podem ser compreendidos como a mineralização efetiva das moléculas e são, respectivamente, 33,6 e 38,1%. Em comparação ao processo de ozonização pura em pH 7, que atingiu 23% e 26% em 20 e 30 min, respectivamente, conclui-se que a adição do catalisador teve efeito positivo sobre o processo de ozonização. Apesar dos resultados parecerem próximos, um teste ANOVA confirmou que há distinção estatística (valor- $p < 0,05$) entre os resultados de mineralização de 20 e 30 minutos, sendo o maior tempo o mais eficiente.

A adsorção das moléculas de ozônio na superfície da alumina não foi avaliada, mas os possíveis mecanismos catalíticos envolvem a adsorção das moléculas do corante e/ou a adsorção simultânea do corante e do ozônio, para então as reações de degradação ocorrerem, na superfície da alumina (IKHLAQ; BROWN; KASPRZYK-HORDERN, 2013).

4.3.3. Experimentos com Ampicilina

Os resultados de mineralização da ampicilina por O_3/Al_2O_3 encontra-se na Figura 35.

Figura 35. Mineralização da AMP por O_3/Al_2O_3 em pH 7. Condições experimentais: $Co=20 \text{ mg L}^{-1}$; $[Al_2O_3]=1 \text{ g L}^{-1}$; Vazão $O_3=1,75 \text{ L min}^{-1}$; 30 minutos.



Na Figura 35, é possível notar que a eficiência de mineralização é semelhante em todos os pontos analisados: 42% (10 min), 45,9% (20 min) e 46,1% (30 min). Um teste ANOVA foi realizado entre os conjuntos de dados e, devido ao valor-p maior do que 0,05 (valor-p=0,5>0,05), confirmou-se que não há diferença estatística significativa entre os dados, sendo, portanto, o tempo de 10 minutos suficiente para que se atinja um resultado ótimo.

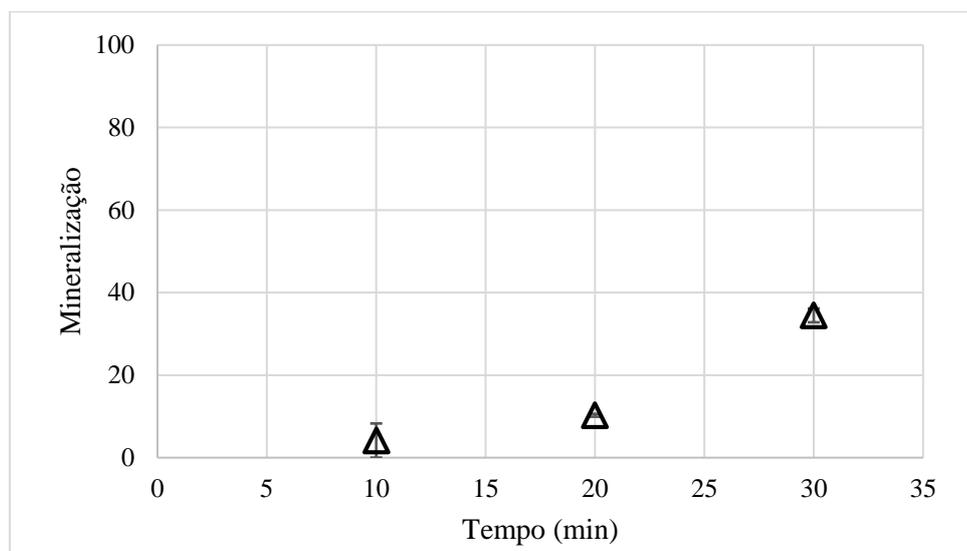
A comparação entre a ozonização em pH 7 e a ozonização heterogênea também foi feita com testes ANOVA, com dados nos tempos de 10, 30 e 30 minutos de reação. Foi observada que a diferença estatística passou a ser menos significativa apenas em 30 minutos (valor-p=0,05). Como foi visto anteriormente neste trabalho, a ozonização em pH 7 levou a mineralizações de 16,6% (10 min), 26% (20 min) e 32% (30 min). Os resultados obtidos para a ozonização heterogênea foram positivos: a mineralização alcançada em 10 minutos de reação foi superior à encontrada em 30 minutos de reação com ozônio puro, indicando uma grande eficiência e potencial da alumina na mineralização de antibióticos β -lactâmicos.

Como foi visto no item 4.3.1, a ampicilina não adsorveu no catalisador de alumina, em pH 7, o que comprova que a redução de carbono orgânico total, mesmo em 10 minutos, foi exclusivamente causada pelo processo de ozonização heterogênea. Acerca dos mecanismos envolvidos, como a AMP não adsorve na alumina, a única suposição que pode ser feita, até o presente momento, é a de que alguns intermediários de degradação da ampicilina têm afinidade química com a alumina em pH 7, adsorvem e participam de reações de degradação em sua superfície. Subprodutos de degradação da ampicilina já detectados em outros trabalhos incluem diversos ácidos carboxílicos e ésteres (ARSAND et al., 2018; TIMM et al., 2019). Ácidos carboxílicos, por exemplo, quando em solução aquosa neutra podem ionizar e ficar negativamente carregados, o que resultaria em interações eletrostáticas atrativas entre as espécies e a superfície levemente positiva da alumina.

4.3.4. Experimentos com Cloreto de Benzalcônio

Os resultados de mineralização do BZK por O_3/Al_2O_3 em pH 7 estão ilustrados na Figura 36.

Figura 36. Mineralização do BZK por O_3/Al_2O_3 , em pH 7. Condições experimentais: $Co=20\text{ mg L}^{-1}$; $[Al_2O_3]=1\text{ g L}^{-1}$; Vazão $O_3=1,75\text{ L min}^{-1}$; 30 minutos.



Pela Figura 36, percebe-se que o processo de mineralização do BZK em meio neutro é lento, passando de 4,1%, em 10 minutos, para 10,3%, aos 20 minutos. Nesse período, as interações dos subprodutos de degradação do BZK com a superfície do catalisador são muito pequenas, e não há melhora no resultado do processo, comparado à ozonização simples. Após 30 minutos de ozonização catalítica em meio neutro, foi atingida a mineralização de 34,5%, significativamente maior (valor- $p<0,05$) do que os 23,6% alcançados por O_3 . Provavelmente nesse ínterim entre 20 e 30 minutos, parte dos subprodutos de degradação estavam carregados negativamente e enfim interagiram com os sítios ativos positivos ou básicos da alumina, favorecendo o processo catalítico.

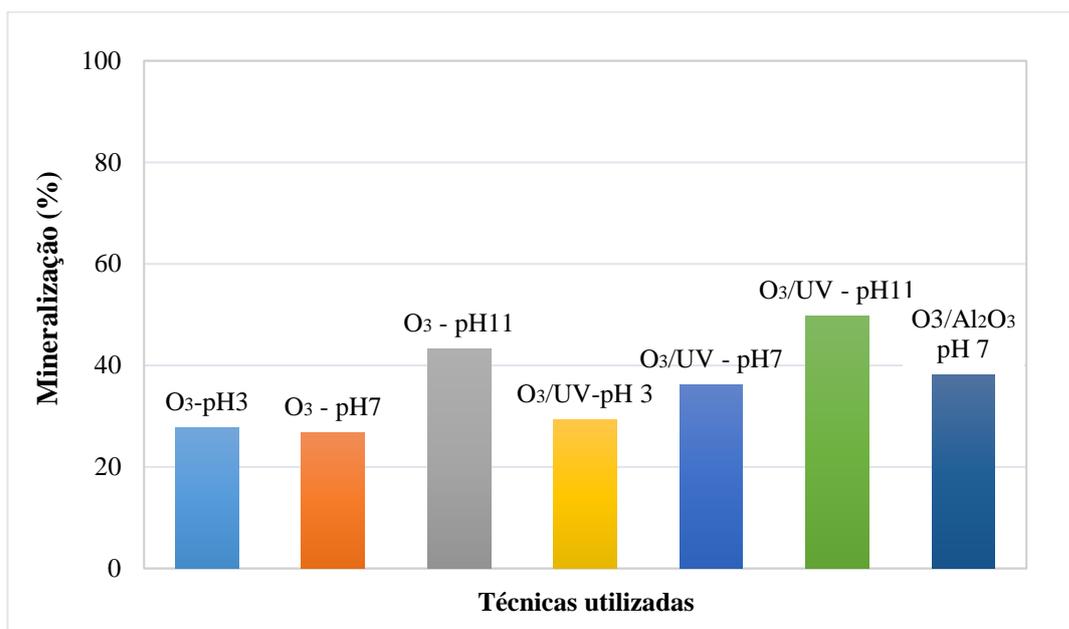
Apesar da diferença estatística entre os valores de 30 minutos de processo, nos períodos anteriores a mineralização não aumentou. Considerando ainda que o BZK não adsorveu na alumina, possivelmente outro catalisador mais compatível com o poluente atingiria resultados mais interessantes.

4.4. Comparação entre técnicas

4.4.1. Acid Green 25

A Figura 37 exhibe um resumo dos resultados obtidos com o corante Acid Green 25, após 30 minutos de reação.

Figura 37. Mineralização do AG25 pelas técnicas estudadas, após 30 minutos.



Comparativamente, as técnicas que melhor atingiram o objetivo principal, que é a mineralização do corante AG25, foram os processos de ozonização simples (43,4%) e ozonização combinada ao UV (49,8%), ambas em pH 11. Essas técnicas são baseadas na geração de radicais hidroxila, e a radiação foi empregada com o objetivo de maximizar a geração dos agentes oxidantes. Um teste ANOVA confirmou que há diferença estatística significativa entre os resultados obtidos nas duas técnicas, e, portanto, o método O₃/UV em pH 11 foi o mais eficiente para esse tipo de composto. O valor calculado para o índice sinérgico (SI) (Tabela 15) em pH neutro, superior a 1, confirma que a interação sinérgica entre o ozônio e a radiação UV é significativa e a combinação das técnicas é mais poderosa do que as técnicas aplicadas isoladamente.

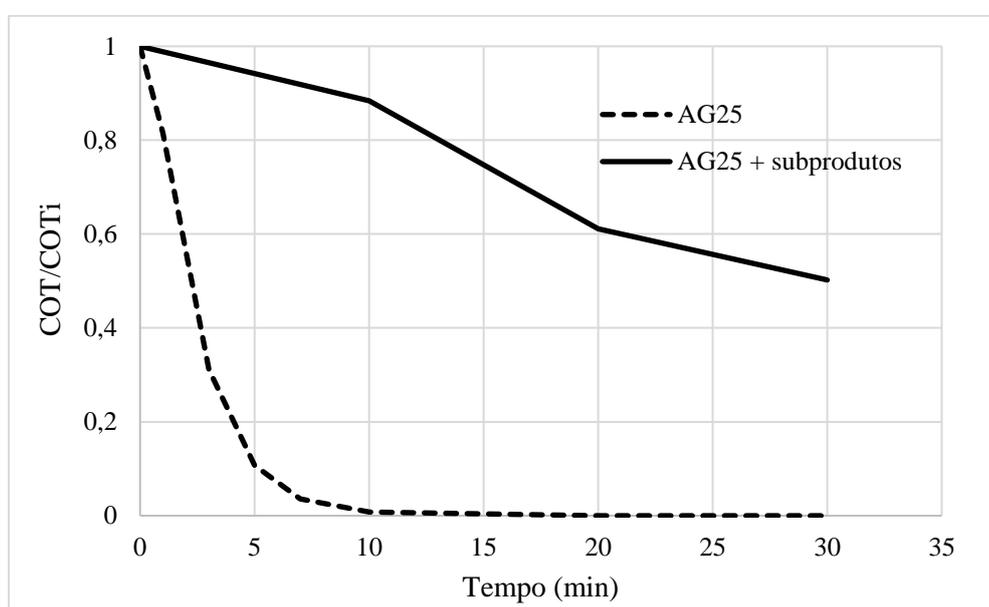
Tabela 15. Mineralizações e índice de sinergia para o AG25 no pH 7.

| | |
|---|------|
| M_{O₃} (%) | 26,8 |
| M_{UV} (%) | 4,2 |
| M_{O₃+UV} (%) | 36,1 |
| IS | 1,16 |

Quanto ao uso do catalisador, particularmente a alumina, percebe-se que o mesmo aumentou a mineralização do AG25 no pH de estudo, igual a 7, mas o resultado obtido (38,1%) não justifica a adição de uma nova fase ao sistema.

Os resultados obtidos pelo processo O_3/UV podem ser vistos também como monitoramento do carbono orgânico total (COT) ao longo da reação. Na Figura 38, é observado que o corante se degrada muito rapidamente, mas seus subprodutos têm um decaimento muito mais lento.

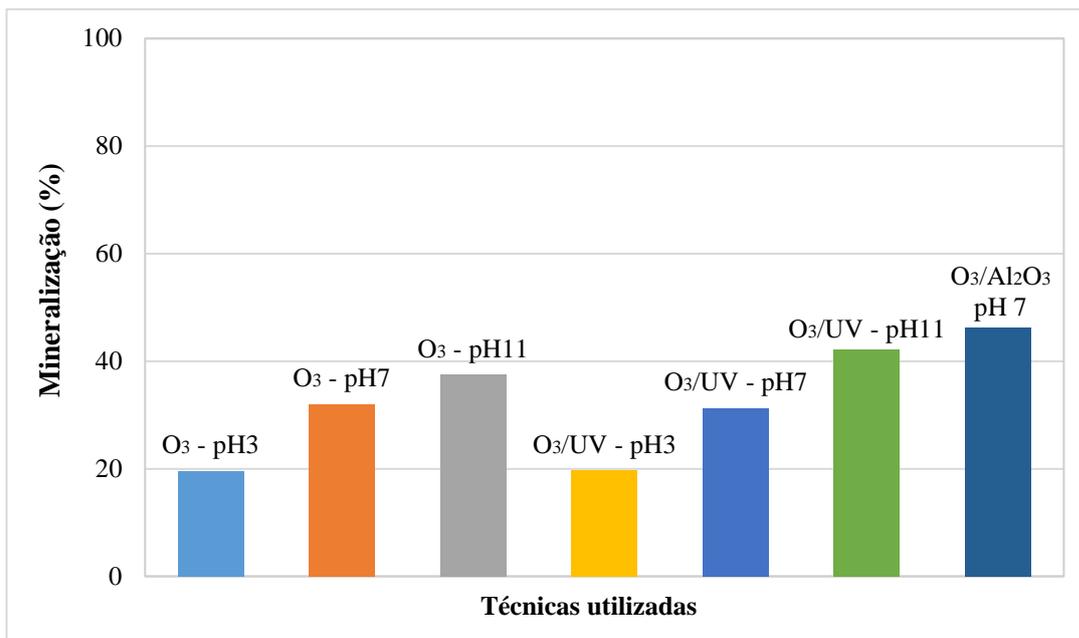
Figura 38. Monitoramento do COT para o AG25 durante o processo O_3/UV em pH 11.



4.4.2. Ampicilina

A Figura 39 ilustra o resumo dos resultados obtidos na mineralização da ampicilina, após 30 minutos de processo.

Figura 39. Mineralização da AMP pelas técnicas estudadas, após 30 minutos.



Observa-se que os melhores resultados obtidos no processo de mineralização da ampicilina foram com as técnicas O₃/Al₂O₃ em pH 7 (46,1%) e O₃/UV (42,1%) em pH 11. Um teste ANOVA confirmou que não há diferença estatística significativa entre os resultados obtidos pelos métodos, portanto outras características devem indicar qual o mais adequado. O índice sinérgico (Tabela 16) obtido para a AMP em pH 7 é inferior à unidade, o que sugere que a radiação UV não é capaz de aumentar significativamente a eficiência do ozônio. Na Figura 39, ainda é perceptível que as barras para os experimentos com O₃ e O₃/UV são muito semelhantes entre si, nos respectivos pHs, reforçando que o SI calculado representa bem os sistemas O₃/UV como um todo.

Tabela 16. Mineralizações e índice de sinergia para a AMP no pH 7.

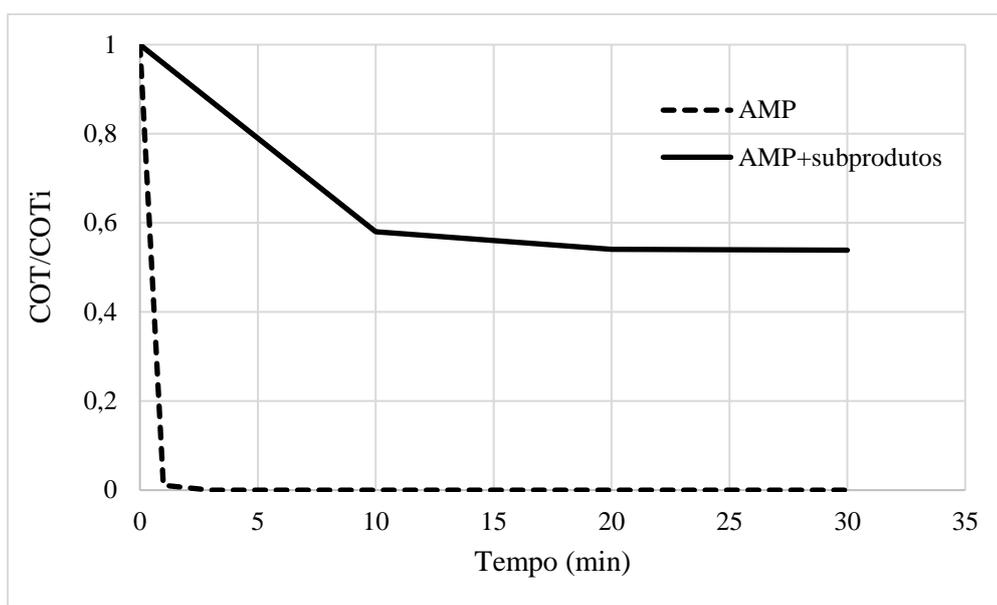
| | |
|---|------|
| M_{O₃} (%) | 32 |
| M_{UV} (%) | 16,2 |
| M_{O₃+UV} (%) | 31,3 |
| IS | 0,65 |

O método de ozonização heterogênea demonstrou ser altamente eficaz na mineralização da ampicilina, pois aumentou a mineralização de 31% obtida pelo ozônio em pH 7 para 46,1%, um aumento de quase 50% de eficiência. A vantagem desta técnica é que pode ser aplicada em meio neutro, sem necessidade de ajuste de pH: para uma grande quantidade de efluente

seria necessária uma grande quantidade de base (NaOH ou KOH), o que acarretaria custos desnecessários, caso o sistema com catalisador seja possível.

Na Figura 40, consta o monitoramento de COT para a ampicilina, durante o processo de ozonização heterogênea com alumina e em meio neutro. A AMP é totalmente degradada em apenas 1 minuto, porém seus subprodutos apresentam um decaimento lento.

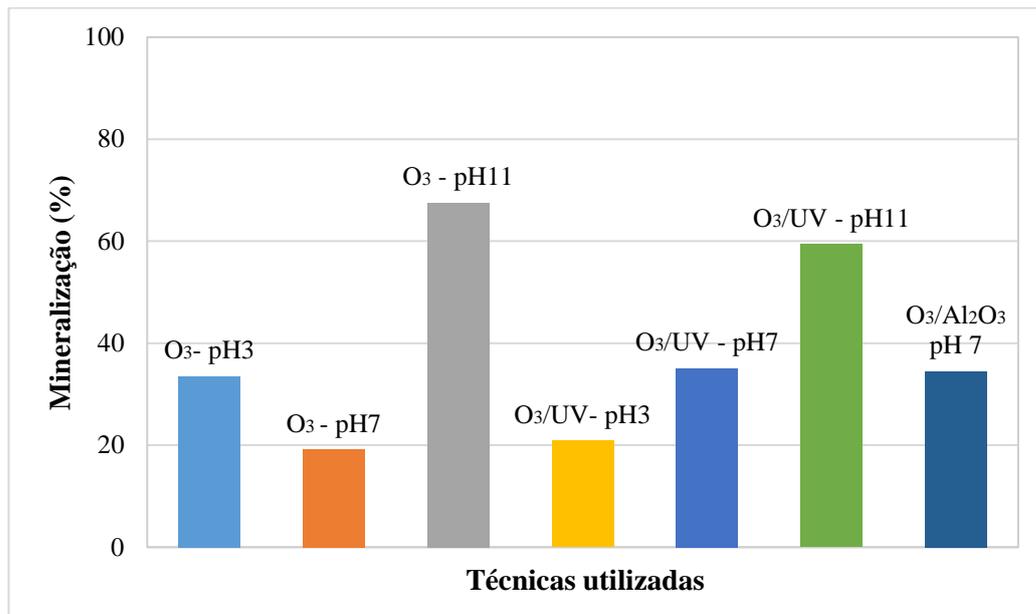
Figura 40. Monitoramento do COT para a AMP durante o processo O_3/Al_2O_3 em pH 7.



4.4.3. Cloreto de Benzalcônio

Um resumo com os resultados de mineralização do BZK por todas as técnicas estudadas pode ser visto na Figura 41.

Figura 41. Mineralização do BZK pelas técnicas estudadas, após 30 minutos.



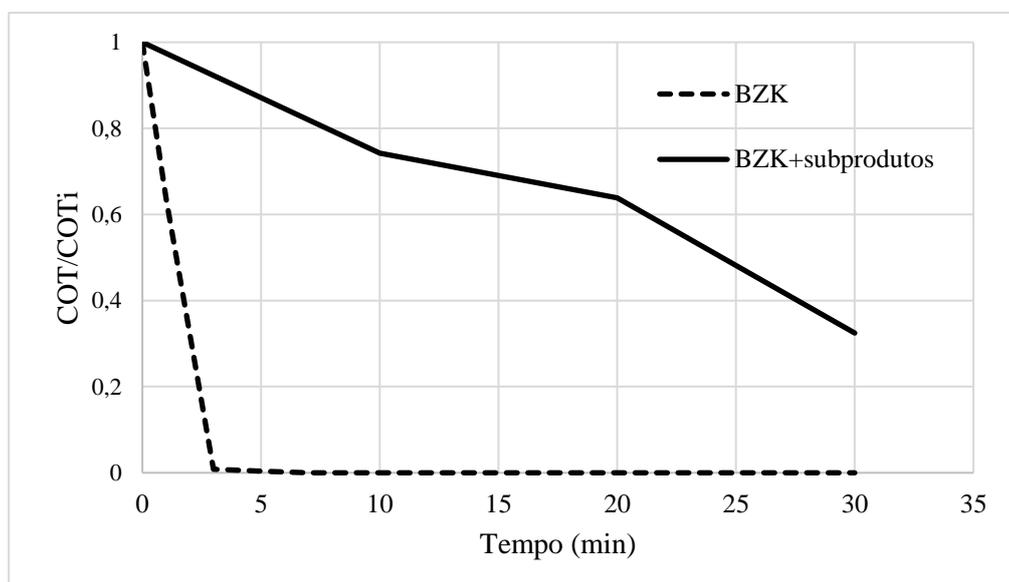
Diferentemente do AG25 e da AMP, o cloreto de benzalcônio apresentou uma afinidade muito maior pelos métodos em pH 11 do que pelos métodos em outros pHs, visto que possui menos sítios reativos e sua estrutura molecular e, com isso, a reação direta torna-se muito lenta, menos eficiente. As mineralizações obtidas por O₃ e O₃/UV foram 67,5% e 59,4%, respectivamente. Um teste ANOVA confirmou que não houve diferença estatística significativa entre os resultados, e ambas as técnicas são hábeis para atingir mineralizações superiores a 50%, ao menos nas condições utilizadas. Para efluentes em pHs mais próximos de 7, os métodos O₃/UV e O₃/Al₂O₃ atingiram resultados melhores, com mineralizações muito semelhantes, em torno de 35%, valor significativamente superior aos 20% obtidos com a ozonização pura.

Com o objetivo de se verificar os efeitos sinérgicos entre O₃ e UV, calculou-se o índice de sinergia (Tabela 17) em pH 7 e percebeu-se que a radiação UV é capaz de aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do BZK. Para os demais pHs, a mineralização não aumentou nesta mesma proporção com a soma das técnicas, mas ainda foi relativamente maior do que no caso da ozonização simples.

Tabela 17. Mineralizações e índice de sinergia para o BZK em pH 7.

| | |
|------------------------------|------|
| M_{O3} (%) | 19,2 |
| M_{UV} (%) | 3,73 |
| M_{O3+UV} (%) | 40,7 |
| SI | 1,77 |

Na Figura 42 pode ser observado o monitoramento do COT para o BZK durante o processo de ozonização em pH 11. Em torno de 3 minutos, a degradação do BZK é total e os radicais hidroxila continuam a atuar efetivamente na mineralização dos subprodutos gerados.

Figura 42. Monitoramento do COT para o BZK durante o processo O₃ em pH 11.

5. Conclusões

Os resultados obtidos permitiram chegar às seguintes conclusões:

a) Acid Green 25

- Nos experimentos com o corante AG25, foi obtida a degradação total (100%) do composto em todos os valores de pH. Em meio ácido (pH 3) foi observada uma degradação mais rápida em ambas as técnicas e, em contrapartida, a mineralização foi mais alta em pH 11. As mineralizações obtidas após 30 minutos para os experimentos com O₃ e O₃/UV foram, respectivamente, 43% e 50%.
- Nos experimentos de fotólise direta (pH 7, 30 minutos), foi obtida a mineralização de 4% para o AG25. O índice de sinergia calculado foi de 1,16, indicando interações positivas e, portanto, que a combinação das técnicas teve um efeito melhor do que os resultados das técnicas isoladas somadas.
- A ozonização catalítica heterogênea (pH 7, 30 minutos) teve como resultado 38% de mineralização, resultado mais satisfatório se comparado com a ozonização em pH 7 (25% de mineralização).
- O corante adsorveu rapidamente em alumina, em pH 7. Após 5 minutos, cerca de 75% das moléculas encontravam-se adsorvidas. Este resultado indica a participação da adsorção das moléculas de AG25 no processo de catálise heterogênea.
- A técnica que apresentou resultados mais satisfatórios para o corante AG25 foi a combinação O₃/UV em pH 11, onde se atingiu 100% de degradação e 50% de mineralização.

b) Ampicilina

- Para a AMP, a degradação foi total (100%) em todos os pHs estudados, sendo mais rápida (até 3 minutos) em pH 11. Neste mesmo pH, a mineralização apresentou os melhores resultados: 37% para o método O₃ e 42% para o método O₃/UV, após 30 minutos.
- Para os experimentos de fotólise direta, em pH 7, a AMP foi mineralizada em 16%. O índice de sinergia calculado foi igual a 0,65, sugerindo que os efeitos sinérgicos são negativos e não há a necessidade de combinar os processos O₃ e UV.
- Nos estudos de ozonização catalítica heterogênea em pH 7, a ampicilina atingiu cerca de 46% de mineralização após 10 minutos de ensaio, resultado que permaneceu constante ao longo do tempo.
- Os ensaios de adsorção nas condições estudadas indicaram que a ampicilina não adsorve na alumina em pH 7, um forte indício de que esta etapa não faz parte do mecanismo catalítico e, portanto, a etapa de adsorção de moléculas de ozônio e/ou de dos subprodutos gerados da degradação de ampicilina faz parte do processo de catálise.
- A técnica de melhor eficácia na mineralização da ampicilina foi a ozonização catalítica heterogênea (O₃/Al₂O₃), capaz de atingir 46% de mineralização em 10 minutos, um curto período de tempo.

c) Cloreto de Benzalcônio

- O BZK apresentou degradação total (100%) nos pHs 7 e 11, em ambas as técnicas, e no pH 3, após 30 minutos, foram encontradas as degradações de 82% e 95%, para os métodos O₃ e O₃/UV, respectivamente. Em pH 11, foram atingidas as mineralizações de 68% (O₃) e 60% (O₃/UV).
- Nos experimentos de fotólise direta em pH 7 por 30 minutos, atingiu-se a mineralização de 4% para o BZK, resultando em um índice de sinergia calculado igual a 1,77, indicando efeitos positivos na integração dos processos e maior geração de radicais hidroxila.

- O processo O_3/Al_2O_3 em meio neutro foi responsável por 34% de mineralização do BZK. Em todos os casos, houve aumento significativo de eficiência, se comparado aos valores obtidos pelo processo O_3 em pH 7.
- Não houveram interações significativas entre as moléculas e o sólido, que não adsorveu o BZK. Este resultado evidencia que o processo catalítico ocorre com a adsorção do ozônio e/ou dos subprodutos gerados.
- Para o BZK, a ozonização simples (O_3) em pH 11 foi responsável pelos melhores resultados: 100% de degradação e 68% de mineralização das moléculas.

5.1. Considerações finais

De uma forma geral, todas as técnicas apresentaram resultados satisfatórios na degradação dos diferentes compostos estudados, e têm grande potencial de aplicação, preferencialmente com a otimização dos parâmetros utilizados.

Devido a limitações do aparato experimental, vazões de gás abaixo de $1,75\text{ L min}^{-1}$ não puderam ser utilizadas; o excesso de ozônio não representa a condição ótima de operação, e possivelmente o efeito dos outros agentes (radiação UV e alumina) teria sido mais perceptível sob condições mais brandas, bem como a diferença de resultado entre os diferentes pHs ao longo do tempo. A alta vazão também não permitiu o estudo de constantes cinéticas de reação, que deve ser realizado em quantidades estequiométricas, e, portanto, a baixas vazões.

O uso da radiação UV e da alumina provocou um aumento na mineralização dos três poluentes em muitas das condições estudadas, todavia a ozonização já foi efetiva na degradação e mineralização (mínimo de 30%) dos compostos, e, portanto, a necessidade de complementar o ozônio com outros agentes deve ser criteriosamente avaliada.

Como desvantagem, a radiação UV requer que o efluente a ser tratado não apresente elevada turbidez, e como vantagem extra, pode atuar na desinfecção do efluente, sendo interessante em estações de tratamento de água e de efluentes hospitalares, por exemplo, podendo substituir o uso de agentes de desinfecção como o cloro.

O uso de catalisadores heterogêneos deve ser avaliado em cada caso, pois diferentes catalisadores podem resultar em diferentes efeitos sobre um determinado efluente. No caso da

alumina, apesar de seus efeitos positivos na mineralização dos compostos em meio neutro, sua utilização requer uma etapa posterior de separação do sólido e também a troca do mesmo, sendo seu uso bastante interessante no caso de redução da toxicidade dos subprodutos gerados, caso haja.

Diante do exposto, pode-se concluir que os processos oxidativos avançados estudados foram eficientes na degradação total dos compostos estudados em curtos períodos de tempo. Os melhores resultados obtidos foram de 50% de mineralização para o corante Acid Green 25, por O_3/UV ; 46% de mineralização para o antibiótico ampicilina, por O_3/Al_2O_3 ; 68% de mineralização por O_3 , para o surfactante cloreto de benzalcônio.

Os processos investigados apresentam grande potencial no tratamento de contaminantes e efluentes de diferentes origens, evidenciando a importância do presente trabalho no avanço de estudos sobre os POAs e suas diferentes aplicações.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Estudo complementares podem e devem ser realizados para maximizar a segurança dos processos e otimizar os resultados obtidos. Como sugestões de trabalhos futuros, pode-se citar:

- ✎ Investigação da influência de diferentes parâmetros, como concentração inicial do poluente, pressão e vazão de gás, concentração de ozônio, taxa de radiação, dosagem de catalisador, etc.;
- ✎ Realização de planejamentos experimentais para otimizar a relação entre as variáveis estudadas;
- ✎ Estudo cinético da degradação dos compostos;
- ✎ Investigação das rotas de degradação dos poluentes estudados, bem como seus subprodutos gerados;
- ✎ Realizar ensaios de toxicidade dos subprodutos gerados pelos processos;
- ✎ Testes com outras fontes de radiação e outros tipos de catalisadores heterogêneos;
- ✎ Estudos com misturas de compostos e com efluentes reais.

Referências Bibliográficas

ABDEDAYEM, A. et al. Nitrobenzene degradation in aqueous solution using ozone / cobalt supported activated carbon coupling process: A kinetic approach. **Separation and Purification Technology**, v. 184, p. 308–318, 2017.

ABDELSAMAD, A. M. A. et al. Enhanced photocatalytic degradation of textile wastewater using Ag/ZnO thin films. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, n. June, p. 88–95, 2018.

AGA, D. S. et al. Challenges in the Measurement of Antibiotics and in Evaluating Their Impacts in Agroecosystems: A Critical Review. **Journal of Environment Quality**, v. 45, n. 2, p. 407, 2016.

AGHAEINEJAD-MEYBODI, A. et al. Degradation of Fluoxetine using catalytic ozonation in aqueous media in the presence of nano- Γ -alumina catalyst: Experimental, modeling and optimization study. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 551–563, 18 mar. 2019.

AGUINACO, A. et al. Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 275–282, 2012.

AGUNBIADE, F. O.; MOODLEY, B. Pharmaceuticals as emerging organic contaminants in Umgeni River water system, KwaZulu-Natal, South Africa. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 11, p. 7273–7291, 2014.

AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 4, p. 264–273, 1 dez. 2005.

AKIMITSU, N. et al. Increase in resistance of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* to β -lactams caused by mutations conferring resistance to benzalkonium chloride, a disinfectant widely used in hospitals. Letters to the Editor. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 43, n. 12, p. 3042–3043, dez. 1999.

AL-KHAZRAJY, O. S. A. et al. Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 136, n. 8, p. 232–255, 2016.

ANDERSON, S.; MEADE, J. Potential Health Effects Associated with Dermal Exposure to Occupational Chemicals. **Environmental Health Insights**, v. 8, n. Suppl 1, p. 51, 2014.

ANDREOZZI, R. et al. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 3, p. 243–250, 2005.

ANVISA. **Venda de antibióticos só poderá ocorrer com retenção da receita na farmácia - Busca - Anvisa**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/resultado-de-busca?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&_101_struts_action=%2Fasset_publisher%2Fview_content&_101_assEntryId=245887&_101_type=content&_101_groupId=21>. Acesso em: 30 jan. 2019.

ANVISA. **Resolução-RDC N° 20, de 5 de maio de 2011**. Brasil, 2011. Disponível em:

<[http://www.anvisa.gov.br/sngpc/Documentos2012/RDC2011.pdf?jornal=...\(Acessadol](http://www.anvisa.gov.br/sngpc/Documentos2012/RDC2011.pdf?jornal=...(Acessadol)>. Acesso em: 29 jan. 2019

APHA-AWWA-WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, DC: [s.n.].

ARSAND, J. B. et al. Transformation products of amoxicillin and ampicillin after photolysis in aqueous matrices: Identification and kinetics. **Science of the Total Environment**, v. 642, p. 954–967, 2018.

ARSLAN-ALATON, I.; CAGLAYAN, A. E. Ozonation of Procaine Penicillin G formulation effluent Part I: Process optimization and kinetics. **Chemosphere**, v. 59, n. 1, p. 31–39, 1 mar. 2005.

ARSLAN, A. et al. Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by O₃/UV/H₂O₂ advanced oxidation process: Process optimization with response surface methodology approach. **Sustainable Environment Research**, v. 28, n. 2, p. 65–71, 1 mar. 2018.

ARSLAN, A.; VELI, S.; BINGÖL, D. Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂ processes. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 561–567, 20 ago. 2014.

AZMI, N. H. M. et al. Fe-modified local clay as effective and reusable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the decolorization of Acid Green 25. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1459–1467, 2014.

BAE, J. S.; FREEMAN, H. S. Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 126–132, 2007.

BAI, X. et al. Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds. **Chemosphere**, v. 200, p. 133–142, 1 jun. 2018.

BAL, A. M.; GOULD, I. M. Antibiotic resistance in *Staphylococcus aureus* and its relevance in therapy. **Expert Opinion on Pharmacotherapy**, v. 6, n. 13, p. 2257–2269, 2005.

BALAKRISHNA, K. et al. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 137, p. 113–120, 1 mar. 2017.

BALCIOĞLU, I. A.; ÖTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 85–95, 1 jan. 2003.

BARREIRO, E. J.; FRAGA, C. A. M. **Química Medicinal: as bases moleculares da ação dos fármacos**. 3^a ed. Porto Alegre, Brazil: Artmed, 2014.

BARTLETT, J. G.; GILBERT, D. N.; SPELLBERG, B. Seven ways to preserve the Miracle of antibiotics. **Clinical Infectious Diseases**, v. 56, n. 10, p. 1445–1450, 2013.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. [s.l.] Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2000.

BELTRÁN, F. J. **Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems**. [s.l.] Lewis Publishers, 2004.

BENITEZ, F. J. et al. Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal

of selected pharmaceuticals in water matrices. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1149–1156, 15 abr. 2011.

BENITO-PEÑA, E. et al. Evaluation of mixed mode solid phase extraction cartridges for the preconcentration of beta-lactam antibiotics in wastewater using liquid chromatography with UV-DAD detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 556, n. 2, p. 415–422, 25 jan. 2006.

BERGERO, M. F.; LUCCHESI, G. I. Degradation of cationic surfactants using immobilized bacteria: Its effect on adsorption to activated sludge. **Journal of Biotechnology**, v. 272–273, p. 1–6, 20 abr. 2018.

BEZIRTZOGLU, E. et al. A quantitative approach to the effectiveness of ozone against microbiota organisms colonizing toothbrushes. **Journal of Dentistry**, v. 36, n. 8, p. 600–605, 1 ago. 2008.

BIEL-MAESO, M.; CORADA-FERNÁNDEZ, C.; LARA-MARTÍN, P. A. Removal of personal care products (PCPs) in wastewater and sludge treatment and their occurrence in receiving soils. **Water Research**, v. 150, p. 129–139, 1 mar. 2018.

BILA, D. et al. Estrogenic activity removal of 17 β -estradiol by ozonation and identification of by-products. **Chemosphere**, v. 69, p. 736–746, 2007.

BILIŃSKA, L.; GMUREK, M.; LEDAKOWICZ, S. Textile wastewater treatment by AOPs for brine reuse. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 420–428, 2017.

BING, J.; HU, C.; ZHANG, L. Enhanced mineralization of pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous γ -Ti-Al₂O₃ suspension with ozone. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 118–126, 1 mar. 2017.

BITTERMAN, R. et al. Systematic review of antibiotic consumption in acute care hospitals. **Clinical Microbiology and Infection**, v. 22, n. 6, p. 561.e7-561.e19, 1 jun. 2016.

BLANC, D. S. et al. Water disinfection with ozone, copper and silver ions, and temperature increase to control Legionella: seven years of experience in a university teaching hospital. **Journal of Hospital Infection**, v. 60, n. 1, p. 69–72, 1 maio 2005.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 15 jul. 2017.

BOETHLING, R. S. Environmental fate and toxicity in wastewater treatment of quaternary ammonium surfactants. **Water Research**, v. 18, n. 9, p. 1061–1076, 1984.

BRYCKI, B.; WALIGÓRSKA, M.; SZULC, A. The biodegradation of monomeric and dimeric alkylammonium surfactants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 797–815, 15 set. 2014.

BURKINSHAW, S. M. **Physico-Chemical aspects of textile coloration**. 1st. ed. West Yorkshire, United Kingdom: SDC (Society of Dyers and Colourists), 2016.

CALVETE, T. **Casca de pinhão - in natura e carvão ativo - adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. [s.l.] Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre., 2011.

CARDOSO, O.; PORCHER, J. M.; SANCHEZ, W. Factory-discharged pharmaceuticals could be a relevant source of aquatic environment contamination: Review of evidence and need for knowledge. **Chemosphere**, v. 115, n. 1, p. 20–30, 1 nov. 2014.

- CARNEIRO, F. F. et al. **Dossiê ABRASCO: Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde.** São Paulo: EPSJV, 2015. Disponível em: <http://www.abrasco.org.br/dossieagrotoxicos/wp-content/uploads/2013/10/DossieAbrasco_2015_web.pdf>. Acesso em: 1 fev. 2019.
- CARSTENS, D.; AMER, R. Spatio-temporal Analysis of Urban Changes and Surface Water Quality. **Journal of Hydrology**, v. 569, p. 720–734, 1 fev. 2018.
- CARVALHO, I. T.; SANTOS, L. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. **Environment International**, v. 94, p. 736–757, 1 set. 2016.
- CASAS, M. E. et al. Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR). **Water Research**, v. 83, p. 293–302, 2015.
- CECCHINI, M.; LANGER, J.; SLAWOMIRSKI, L. **ANTIMICROBIAL RESISTANCE IN G7 COUNTRIES AND BEYOND: Economic Issues, Policies and Options for Action.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.oecd.org/els/health-systems/Antimicrobial-Resistance-in-G7-Countries-and-Beyond.pdf>>. Acesso em: 30 jan. 2019.
- CETESB. **Proposta para derivação de critérios para contaminantes ambientais da agricultura.** São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/publicacoes/publicacoes/relatorio-tecnico/2010-Proposta-Derivacao-Agricultura.pdf>>.
- CHA, J.; CARLSON, K. H. Occurrence of β -lactam and polyether ionophore antibiotics in lagoon water and animal manure. **Science of the Total Environment**, v. 640–641, p. 1346–1353, 2018.
- CHANG, E. E. et al. Degradation of mefenamic acid from aqueous solutions by the ozonation and O₃/UV processes. **Separation and Purification Technology**, v. 98, p. 123–129, 2012.
- CHRISTEN, V. et al. Cytotoxicity and molecular effects of biocidal disinfectants (quaternary ammonia, glutaraldehyde, poly(hexamethylene biguanide) hydrochloride PHMB) and their mixtures in vitro and in zebrafish eleuthero-embryos. **Science of The Total Environment**, v. 586, p. 1204–1218, 15 maio 2017.
- CLARA, M. et al. Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. **Water Research**, v. 41, n. 19, p. 4339–4348, 1 nov. 2007.
- CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry.** 2^a ed. [s.l.] Oxford University Press, 2012.
- COATS, J. R. et al. Model ecosystem evaluation of the environmental impacts of the veterinary drugs phenothiazine, sulfamethazine, clopidol, and diethylstilbestrol. **Environmental Health Perspectives**, v. Vol.18, p. 167–179, 1976.
- CONAMA. **Resolução nº 357/2005,** 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 9 jan. 2019
- COSMETIC INNOVATION, P. **Mercado brasileiro de HPPC volta a crescer.** Disponível em: <<https://www.cosmeticinnovation.com.br/mercado-brasileiro-de-hppc-volta-a-crescer/>>. Acesso em: 12 fev. 2019.
- COURTIER, A.; CADIÈRE, A.; ROIG, B. Human pharmaceuticals: Why and how to reduce their presence in the environment. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 15, p. 77–82, 1 fev. 2019.

COX, G.; WRIGHT, G. D. Intrinsic antibiotic resistance: Mechanisms, origins, challenges and solutions. **International Journal of Medical Microbiology**, v. 303, n. 6–7, p. 287–292, 1 ago. 2013.

CULLUM, D. C. Surfactant types; classification, identification, separation. In: **Introduction to Surfactant Analysis**. 1^a ed. [s.l.] Springer Netherlands, 1994. p. 17–41.

CUTTING, W. C. **Handbook of Pharmacology: The Actions and Uses of Drugs**. [s.l.] Appleton-Century-Crofts, 1964.

DAOUD, Z. et al. Resistance and clonality in *Escherichia coli* and *Klebsiella* spp. and relationship with antibiotic consumption in major Lebanese hospitals. **Journal of Global Antimicrobial Resistance**, v. 11, p. 45–51, 2017.

DAOUK, S. et al. Dynamics of active pharmaceutical ingredients loads in a Swiss university hospital wastewaters and prediction of the related environmental risk for the aquatic ecosystems. **Science of the Total Environment**, 2016.

DAUD, N. K.; HAMEED, B. H. Decolorization of Acid Red 1 by Fenton-like process using rice husk ash-based catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1–3, p. 938–944, 2010.

DAUGHTON, C. G. Non-regulated water contaminants: Emerging research. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 24, n. 7–8, p. 711–732, 1 out. 2004.

DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M. et al. Photodegradation of the anthraquinonic dye Acid Green 25 by TiO₂ immobilized on carbonized avocado kernels: Intermediates and toxicity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 241–250, 2015.

DE CARVALHO, C. B. et al. Degradation of Acid Black 210 by advanced oxidative processes: O₃ and O₃/UV. **Ozone: Science & Engineering**, v. 00, n. 00, p. 1–5, 2018.

DE FREITAS, K. R. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. [s.l.] Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

DE, G.; UMBUZEIRO; UMBUZEIRO, G. DE A. **Guia de potabilidade para substâncias químicas**. São Paulo: Limiar, 2012.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011.

DENIX, U. S. . **Emerging Contaminants Program Basics - Department of Environment, Safety and Occupational Health Network and Information Exchange**. Disponível em: <<https://www.denix.osd.mil/cmrrmp/ecmr/ecprogrambasics/>>. Acesso em: 1 fev. 2019.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

EFPIA. **Joint Declaration on Pharmaceuticals in the Environment**. Disponível em: <<https://www.efpia.eu/news-events/the-efpia-view/statements-press-releases/10042018-joint-declaration-on-pharmaceuticals-in-the-environment/>>. Acesso em: 31 jan. 2019.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 1476–1481, 30 dez. 2009.

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.

EPA, U. S. A. **Emerging Contaminants and Federal Facility Contaminants of Concern**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/fedfac/emerging-contaminants-and-federal-facility-contaminants-concern>>. Acesso em: 1 fev. 2019.

ESPLUGAS, S. et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 631–642, 2007.

EUROPEAN COMMISSION. **COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL: Action plan against the rising threats from Antimicrobial Resistance**. Bruxelas: [s.n.]. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/research>>. Acesso em: 30 jan. 2019.

EUROPEAN UNION. **Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council**. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/105/oj>>. Acesso em: 30 jan. 2019.

EUROPEAN UNION. **DIRECTIVE 2013/39/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy**. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2013/39/oj>>. Acesso em: 30 jan. 2019.

EWG. **Personal Care Products Safety Act Would Improve Cosmetics Safety | EWG**, [s.d.]. Disponível em: <<https://www.ewg.org/Personal-Care-Products-Safety-Act-Would-Improve-Cosmetics-Safety#.W01LG0gvyUk>>. Acesso em: 12 fev. 2019

FABBRI, D.; CALZA, P.; PREVOT, A. B. Photoinduced transformations of Acid Violet 7 and Acid Green 25 in the presence of TiO₂ suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 213, n. 1, p. 14–22, 2010.

FANCHIANG, J. M.; TSENG, D. H. Decolorization and transformation of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by ozonation. **Environmental Technology**, v. 30, n. 2, p. 161–172, 2009.

FATTA-KASSINOS, D.; MERIC, S.; NIKOLAOU, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, n. 1, p. 251–275, 2011.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. v. 76, p. 122–159, 2006.

FILHO, S. S. F. **Tratamento de Água: Conceção, Projeto e Operação de Estações de Tratamento**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2017.

FORNI, L.; BAHNEMANN, D.; HART, E. J. Mechanism of the hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 2, p. 255–259, 1982.

GHAUCH, A.; TUQAN, A.; ASSI, H. A. Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. **Environmental**

Pollution, v. 157, n. 5, p. 1626–1635, 2009.

GHUGE, S. P.; SAROHA, A. K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents - Application of mesoporous materials: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 83–102, 1 abr. 2018a.

GHUGE, S. P.; SAROHA, A. K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents - Application of mesoporous materials: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 83–102, 1 abr. 2018b.

GLAZE, W. H.; KANG, J.; DOUGLAS, H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 9, n. 4, p. 335–352, 1987.

GOMES, J. et al. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 265–283, 15 maio 2017.

GORDON, P. F.; GREGORY, P. Anthraquinone Dyes. In: **Organic Chemistry in Colour**. 1. ed. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987. v. 22p. 163–164.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Waste Water**. 2nd. ed. Berlin, Germany: Wiley-VCH, 2010.

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.

GUIMARÃES, D. O.; DA SILVA MOMESSO, L.; PUPO, M. T. Antibióticos: Importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 667–679, 2010.

HALLING-SØRENSEN, B. et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357–393, 1 jan. 1998.

HASSAN, H.; HAMEED, B. H. Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 912–918, 2011.

HASSANSHAHI, N.; KARIMI-JASHNI, A. Comparison of photo-Fenton, O₃/H₂O₂/UV and photocatalytic processes for the treatment of gray water. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 161, p. 683–690, 15 out. 2018.

HEGSTAD, K. et al. Does the Wide Use of Quaternary Ammonium Compounds Enhance the Selection and Spread of Antimicrobial Resistance and Thus Threaten Our Health? **Microbial Drug Resistance**, v. 16, n. 2, p. 91–104, 11 jun. 2010.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, v. 20, n. 2, p. 337–341, 15 jan. 1977.

HOFMAN-CARIS, C. H. M. et al. Removal of pharmaceuticals from WWTP effluent: Removal of EfOM followed by advanced oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 514–521, 1 nov. 2017.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. **Water Research**, v. 10, n. 5, p. 377–386, 1 jan. 1976.

- HOIGNÉ, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: Dissociating organic compounds. **Water Research**, v. 17, n. 2, p. 185–194, 1 jan. 1983.
- HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.
- HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2304–2347, 1 out. 2011.
- HONG, J. M. et al. Oxidation of benzalkonium chloride in aqueous solution by S₂O₈²⁻/Fe²⁺ process: Degradation pathway, and toxicity evaluation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 230–239, 2017.
- HOSSAIN, L.; SARKER, S. K.; KHAN, M. S. Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. **Environmental Development**, v. 26, n. March, p. 23–33, 2018.
- HSIEH, C. J. et al. Personal care products use and phthalate exposure levels among pregnant women. **Science of the Total Environment**, v. 648, p. 135–143, 15 jan. 2019.
- HU, E. et al. Catalytic ozonation of simulated textile dyeing wastewater using mesoporous carbon aerogel supported copper oxide catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4710–4718, 2016a.
- HU, E. et al. Regeneration and reuse of highly polluting textile dyeing effluents through catalytic ozonation with carbon aerogel catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1055–1065, 2016b.
- HUANG, B. et al. Treatment of pharmaceutical wastewater containing B-lactams antibiotics by a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR). **Chemical Engineering Journal**, v. 341, n. January, p. 238–247, 2018.
- HUANG, F. et al. Antibiotics in a typical karst river system in China: Spatiotemporal variation and environmental risks. **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 1348–1355, 10 fev. 2019.
- HUANG, N. et al. UV/chlorine as an advanced oxidation process for the degradation of benzalkonium chloride: Synergistic effect, transformation products and toxicity evaluation. **Water Research**, v. 114, p. 246–253, 1 maio 2017.
- IKHLAQ, A.; BROWN, D. R.; KASPRZYK-HORDERN, B. Mechanisms of catalytic ozonation on alumina and zeolites in water: Formation of hydroxyl radicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123–124, p. 94–106, 23 jul. 2012.
- IKHLAQ, A.; BROWN, D. R.; KASPRZYK-HORDERN, B. Mechanisms of catalytic ozonation: An investigation into superoxide ion radical and hydrogen peroxide formation during catalytic ozonation on alumina and zeolites in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 437–449, 17 jan. 2013.
- IKHLAQ, A.; BROWN, D. R.; KASPRZYK-HORDERN, B. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on alumina. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 408–418, 2015.
- IMRAN, M.; DAS, K. R.; NAIK, M. M. Co-selection of multi-antibiotic resistance in bacterial

pathogens in metal and microplastic contaminated environments: An emerging health threat. **Chemosphere**, v. 215, p. 846–857, 1 jan. 2019.

IOANNOU-TTOFA, L. et al. Solar photo-Fenton oxidation for the removal of ampicillin, total cultivable and resistant *E. coli* and ecotoxicity from secondary-treated wastewater effluents. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, n. August 2018, p. 91–102, 2019.

ISMAIL, Z. Z.; TEZEL, U.; PAVLOSTATHIS, S. G. Sorption of quaternary ammonium compounds to municipal sludge. **Water Research**, v. 44, n. 7, p. 2303–2313, 1 abr. 2010.

JIA, J. et al. Occurrence and distribution of antibiotics and antibiotic resistance genes in Ba River, China. **Science of The Total Environment**, v. 642, p. 1136–1144, 15 nov. 2018.

JURADO, E. et al. Aerobic Biodegradation of Surfactants. In: **Biodegradation - Life of Science**. [s.l.] InTech, 2013.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189–207, 1 ago. 2018.

KASPRZYK-HORDERN, B. et al. Ozonation enhancement with nonpolar bonded alumina phases. **Ozone: Science and Engineering**, v. 26, n. 4, p. 367–380, 2004.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 4, p. 639–669, 15 dez. 2003.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018.

KATZUNG, B. G.; TREVOR, A. J. **Farmacologia Básica e Clínica**. 13^a ed. Porto Alegre: AMGH Editora, 2017.

KAZEMI, S. et al. The correlation between nonylphenol concentration in brain regions and resulting behavioral impairments. **Brain Research Bulletin**, v. 139, n. March, p. 190–196, 2018.

KENT, J. A.; BOMMARAJU, T. V.; BARNICKI, S. D. **Handbook of industrial chemistry and biotechnology**. 13th. ed. Cham, Switzerland: Springer, 2017.

KERMIA, A. E. B.; FOUIAL-DJEBBAR, D.; TRARI, M. Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 8, p. 963–970, 2016.

KEYKAVOOS, R. et al. Mineralization of bisphenol A by catalytic ozonation over alumina. **Separation and Purification Technology**, v. 107, p. 310–317, 2 abr. 2013.

KHAN, A. H. et al. Biodegradation of benzalkonium chlorides singly and in mixtures by a *Pseudomonas* sp. isolated from returned activated sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 595–602, 15 dez. 2015.

KHAN, A. H. et al. Toxicity reduction and improved biodegradability of benzalkonium chlorides by ozone / hydrogen peroxide advanced oxidation process. **Separation and Purification Technology**, v. 185, p. 72–82, 2017.

KHAN, A. H. et al. Uptake and phytotoxic effect of benzalkonium chlorides in *Lepidium*

sativum and *Lactuca sativa*. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 490–497, 15 jan. 2018.

KOLITCHEFF, S. et al. Tortuosity of mesoporous alumina catalyst supports: Influence of the pore network organization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 248, p. 91–98, 1 ago. 2017.

KORDKANDI, S. A.; ASHIRI, R. Modeling and kinetics study of acid anthraquinone oxidation using ozone: energy consumption analysis. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 17, n. 8, 2015.

KREUZINGER, N. et al. Methodological approach towards the environmental significance of uncharacterized substances - quaternary ammonium compounds as an example. **Desalination**, v. 215, n. 1–3, p. 209–222, 5 set. 2007.

KUMAR, K. et al. Antibiotic Use in Agriculture and Its Impact on the Terrestrial Environment. **Advances in Agronomy**, v. 87, p. 1–54, 1 jan. 2005.

KÜMMERER, K. et al. Analysis of benzalkonium chloride in the effluent from European hospitals by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with post-column ion-pairing and fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 774, n. 1–2, p. 281–286, 11 jul. 1997.

KÜMMERER, K. Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. **Clinical Microbiology and Infection**, v. 9, n. 12, p. 1203–1214, 1 dez. 2003.

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

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part II. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 435–441, 1 abr. 2009b.

KÜMMERER, K.; AL-AHMAD, A.; HENNINGER, A. Use of chemotaxonomy to study the influence of benzalkonium chloride on bacterial populations in biodegradation testing. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 30, n. 4, p. 171–178, 1 dez. 2002.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LAFI, R. et al. Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 132, n. February, p. 105–113, 2018.

LANGLAIS, B. et al. **Ozone in water treatment : application and engineering**. [s.l.] Lewis Publishers, 1991.

LAPWORTH, D. J. et al. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p. 287–303, 1 abr. 2012.

LAQBAQBI, M. et al. Application of direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment and fouling study. **Separation and Purification Technology**, v. 209, n. August 2018, p. 815–825, 2018.

LARA-MARTÍN, P. A. et al. Occurrence, distribution and partitioning of nonionic surfactants and pharmaceuticals in the urbanized Long Island Sound Estuary (NY). **Marine Pollution Bulletin**, v. 85, n. 2, p. 710–719, 30 ago. 2014.

LARA, F. J. et al. Advances in the determination of β -lactam antibiotics by liquid chromatography. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 38, p. 52–66, 2012.

LARINI, L. **Fármacos e medicamentos**. 1^a ed. Porto Alegre: Artmed, 2008.

LEE, H. J. et al. Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea. **Science of the Total Environment**, v. 659, p. 168–176, 1 abr. 2019.

LEE, M. Y. et al. Degradation of dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride (DDBAC) as a non-oxidizing biocide in reverse osmosis system using UV/persulfate: Kinetics, degradation pathways, and toxicity evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, p. 283–292, 15 nov. 2018.

LEGUBE, B.; KARPEL VEL LEITNER, N. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 61–72, 15 out. 1999.

LÉMERY, E. et al. Skin toxicity of surfactants: Structure/toxicity relationships. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 469, p. 166–179, 20 mar. 2015.

LEONARD, A. F. C. et al. Human recreational exposure to antibiotic resistant bacteria in coastal bathing waters. **Environment International**, v. 82, p. 92–100, 1 set. 2015.

LI, W. C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental Pollution**, v. 187, p. 193–201, 2014.

LI, X. et al. Occurrence of quaternary ammonium compounds (QACs) and their application as a tracer for sewage derived pollution in urban estuarine sediments. **Environmental Pollution**, v. 185, p. 127–133, 1 fev. 2014.

LIANG, C. Z. et al. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 469, p. 306–315, 2014.

LIANG, J. et al. Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 166, n. May, p. 56–62, 2018.

LIEBERMAN, J. M. Appropriate antibiotic use and why it is important: The challenges of bacterial resistance. **Pediatric Infectious Disease Journal**, v. 22, n. 12, p. 1143–1151, 2003.

LIN, A. Y. C.; TSAI, Y. T. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 12, p. 3793–3802, 2009.

LIN, J.; KAWAI, A.; NAKAJIMA, T. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 2, p. 157–165, 2002.

LIN, K. Y. A. et al. Ferrocene as an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for catalytic ozonation in water. **Catalysis Communications**, v. 95, p. 40–45, 2017.

LINDBERG, R. et al. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. **Chemosphere**, v. 57, n. 10, p. 1479–1488, 2004.

LIU, B. W. et al. Evaluation of selected operational parameters for the decolorization of dye-finishing wastewater using UV/ozone. **Ozone: Science and Engineering**, v. 26, n. 3, p. 239–

245, 2004.

LIU, J. L.; LUO, H. J.; WEI, C. H. Degradation of anthraquinone dyes by ozone. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 17, n. 4, p. 880–886, 2007.

LOEB, B. L. et al. Worldwide Ozone Capacity for Treatment of Drinking Water and Wastewater: A Review. **Ozone: Science and Engineering**, v. 34, n. 1, p. 64–77, 2012.

LOOS, R. et al. **Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directive and recommendations for the 2nd Watch List**. Inspra: [s.n.]. Disponível em: <<https://ec.europa.eu/jrc/>>. Acesso em: 31 jan. 2019.

LÓPEZ LOVEIRA, E. et al. TiO₂-photocatalytic treatment coupled with biological systems for the elimination of benzalkonium chloride in water. **Separation and Purification Technology**, v. 91, p. 108–116, 2012.

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.

MADAN, R. L. **Organic chemistry**. [s.l.] Tata McGraw-Hill, 2013.

MADDILA, S.; LAVANYA, P.; JONNALAGADDA, S. B. Degradation, mineralization of bromoxynil pesticide by heterogeneous photocatalytic ozonation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, p. 333–341, 2015.

MADSEN, T. et al. **Environmental and Health Assessment of Substances in Household Detergents and Cosmetic Detergent Products**. København: [s.n.]. Disponível em: <<https://www2.mst.dk/udgiv/Publications/2001/87-7944-596-9/pdf/87-7944-597-7.pdf>>. Acesso em: 17 jan. 2019.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. DOS. **Reúso de água**. Barueri, SP: Manole, 2003.

MARTÍNEZ-CARBALLO, E. et al. Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry. Part I. Application to surface, waste and indirect discharge water samples in Austria. **Environmental Pollution**, v. 145, n. 2, p. 489–496, 2007.

MCDONNELL, G.; RUSSELL, D. Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance. **Clinical microbiology reviews**, v. 12, n. 1, p. 147–179, 1999.

MCNEFF, G. et al. A year-long study of the spatial occurrence and relative distribution of pharmaceutical residues in sewage effluent, receiving marine waters and marine bivalves. **Science of the Total Environment**, v. 476–477, p. 317–326, 2014.

MELIN, V. E. et al. Quaternary ammonium disinfectants cause subfertility in mice by targeting both male and female reproductive processes. **Reproductive Toxicology**, v. 59, p. 159–166, 1 jan. 2016.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5^a ed. São Paulo: AMGH, 2015.

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 1 ago. 2018.

MILLS, B. **Ozone-resonance-Lewis-2D**, 2009. Disponível em:

<<https://en.wikipedia.org/wiki/Ozone>>

MINISTÉRIO DA SAÚDE, B. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**, 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 1 fev. 2019

MIRZAEI, R. et al. Antibiotics in urban wastewater and rivers of Tehran, Iran: Consumption, mass load, occurrence, and ecological risk. **Chemosphere**, 27 dez. 2018.

MITSUBOSHI, S.; TSUGITA, M. Impact of alcohol-based hand sanitizers, antibiotic consumption, and other measures on detection rates of antibiotic-resistant bacteria in rural Japanese hospitals. **Journal of Infection and Chemotherapy**, 11 set. 2018.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

MONTES-GRAJALES, D.; FENNIX-AGUDELO, M.; MIRANDA-CASTRO, W. Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 601–614, 2017.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASUHOGLU, D. et al. Chemical, microbial and toxicological assessment of wastewater treatment plant effluents during disinfection by ozonation. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, p. 466–476, 15 ago. 2018.

NAWROCKI, J. Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142–143, p. 465–471, 2013.

NAWROCKI, J.; FIJOLEK, L. Effect of aluminium oxide contaminants on the process of ozone decomposition in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142–143, p. 533–537, 1 out. 2013.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1–2, p. 27–42, 31 ago. 2010.

NGUYEN, H. P. et al. Modernizing regulation of cosmetic products: Reintroduction of the Personal Care Products Safety Act. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 79, n. 2, p. 403–405, 1 ago. 2018.

NOBEL PRIZE, T. **The Nobel Prize in Physiology or Medicine 1945**. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/1945/summary/>>. Acesso em: 30 jan. 2019.

ORGE, C. A.; FARIA, J. L.; PEREIRA, M. F. R. Photocatalytic ozonation of aniline with TiO₂-carbon composite materials. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 208–215, 2017.

ÖSTMAN, M. et al. Screening of biocides, metals and antibiotics in Swedish sewage sludge and wastewater. **Water Research**, v. 115, p. 318–328, 15 maio 2017.

PACHECO, J. R. **Avaliação de um sistema de ozonização baseado em coluna de borbulhamento**. [s.l.] Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. , 2012.

- PANG, Y. L.; ABDULLAH, A. Z. Current status of textile industry wastewater management and research progress in malaysia: A review. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 41, n. 8, p. 751–764, 1 ago. 2013.
- PAPAGEORGIU, M.; KOSMA, C.; LAMBROPOULOU, D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 547–569, 2016.
- PARANJPE, K. Y. Alpha, Beta and Gamma Alumina as a catalyst - A review. **The Pharma Innovation Journal**, v. 6, n. 11, p. 236–238, 2017.
- PAŹDZIOR, K. et al. Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 166–173, 2017.
- PENG, X. et al. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. **Science of The Total Environment**, v. 397, n. 1–3, p. 158–166, 1 jul. 2008.
- 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.
- PERKOWSKI, J.; LEDAKOWICZ, S. Decomposition of Anthraquinone Dye in the Aqueous Solution during Advanced Oxidation Processes. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 10, n. 4, p. 68–72, 2002.
- PETERSON, J. W. et al. Experimental determination of ampicillin adsorption to nanometer-size Al₂O₃ in water. **Chemosphere**, v. 80, n. 11, p. 1268–1273, 2010.
- PETRIE, B. et al. Multi-residue analysis of 90 emerging contaminants in liquid and solid environmental matrices by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1431, p. 64–78, 29 jan. 2016.
- PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3–27, 1 abr. 2015.
- PIZATO, E. et al. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 1–9, 2017.
- POCOSTALES, P.; ÁLVAREZ, P.; BELTRÁN, F. J. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1289–1295, 15 abr. 2011.
- PROIA, L. et al. Antibiotic resistance in urban and hospital wastewaters and their impact on a receiving freshwater ecosystem. **Chemosphere**, v. 206, p. 70–82, 2018.
- QUIÑONES, D. H. et al. Application of solar photocatalytic ozonation for the degradation of emerging contaminants in water in a pilot plant. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 399–410, 15 jan. 2015.
- RASHEED, T. et al. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, v. 122, p. 52–66, 1 jan. 2018.

REHMAN, M. S. U. et al. Global risk of pharmaceutical contamination from highly populated developing countries. **Chemosphere**, v. 138, p. 1045–1055, 2015.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology and Innovation**, v. 8, p. 40–56, 1 nov. 2017.

ROBINSON, T. P. et al. Antibiotic resistance is the quintessential One Health issue. **Transactions of The Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene**, v. 110, n. 7, p. 377–380, 2016.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 1 set. 2017.

RODRÍGUEZ-ROJAS, A. et al. Antibiotics and antibiotic resistance: A bitter fight against evolution. **International Journal of Medical Microbiology**, v. 303, n. 6–7, p. 293–297, 1 ago. 2013.

ROSAL, R. et al. Catalytic ozonation of fenofibric acid over alumina-supported manganese oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1–3, p. 271–278, 15 nov. 2010.

ROVIRA, J.; DOMINGO, J. L. Human health risks due to exposure to inorganic and organic chemicals from textiles: A review. **Environmental Research**, v. 168, n. August 2018, p. 62–69, 2019.

RYBCZYŃSKA-TKACZYK, K. et al. Comparative study of eco- and cytotoxicity during biotransformation of anthraquinone dye Alizarin Blue Black B in optimized cultures of microscopic fungi. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, n. September 2017, p. 776–787, 2018.

SALAGER, J.-L. **Surfactants: Types and Uses** **Laboratory of Formulation, Interfaces, Rheology and Processes - Universidad de Los Andes**, 2002.

SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 725–759, 1 out. 2006.

SCCS. **Opinion on Acid Green 25**. 18th plenary meeting of the Scientific Committee on Consumer Safety. **Anais...** Copenhagen: European Union, 2013

SHAREEF, A.; WILLIAMS, M.; KOOKANA, R. **Concentration of Selected Endocrine Disrupting Chemicals and Pharmaceutical and Personal Care Products Entering Wastewater Treatment Plants in South East Queensland**. Queensland: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.griffith.edu.au/>>. Acesso em: 28 jan. 2019.

SHARMA, G. et al. Fabrication and characterization of trimetallic nano-photocatalyst for remediation of ampicillin antibiotic. **Journal of Molecular Liquids**, v. 260, p. 342–350, 2018.

SHIN, D. et al. Enhanced removal of dichloroacetonitrile from drinking water by the combination of solar-photocatalysis and ozonation. **Chemosphere**, v. 93, n. 11, p. 2901–2908, 1 nov. 2013.

SIGMA-ALDRICH. **Ampicillin**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/ampicillin349406953411?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 29 dez. 2018.

SILVA, L. G. M. et al. Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, n. May, p. 430–442, 2018.

SOTELO, J. L. et al. Ozone decomposition in water: kinetic study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 1, p. 39–43, jan. 1987.

SOUZA, F. S. **Degradação de poluentes emergentes por processos oxidativos avançados (O₃, O₃/UV, O₃/Fe²⁺, O₃/UV/Fe²⁺) visando o tratamento de efluentes hospitalares.** [s.l.] Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SOUZA, F. S. et al. Determination of pharmaceutical compounds in hospital wastewater and their elimination by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 53, n. 3, p. 213–221, 2018a.

SOUZA, F. S. et al. Comparison of different advanced oxidation processes for the removal of amoxicillin in aqueous solution. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 39, n. 5, p. 549–557, 2018b.

SOUZA, F. S.; FÉRIS, L. A. Consumption-based approach for pharmaceutical compounds in a large hospital. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 38, n. 17, p. 2217–2223, 2017.

SRITHEP, S.; PHATTARAPATTAMAWONG, S. Kinetic removal of haloacetonitrile precursors by photo-based advanced oxidation processes (UV/H₂O₂, UV/O₃, and UV/H₂O₂/O₃). **Chemosphere**, v. 176, p. 25–31, 1 jun. 2017.

STRENG, A. G. Table of Ozone Properties. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 6, n. 3, p. 431–436, 1961.

STUART, M. et al. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 1–21, 1 fev. 2012.

SUCHITHRA, P. S. et al. A hybridization approach to efficient TiO₂ photodegradation of aqueous benzalkonium chloride. **Journal of Hazardous Materials**, v. 293, p. 122–130, 15 ago. 2015.

SÜTTERLIN, H. et al. Fate of benzalkonium chloride in a sewage sludge low temperature conversion process investigated by LC-LC/ESI-MS/MS. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 35, n. 1, p. 81–87, 1 fev. 2007.

SWATI, S. S.; FARUQUI, A. N. Investigation on ecological parameters and COD minimization of textile effluent generated after dyeing with mono and bi-functional reactive dyes. **Environmental Technology and Innovation**, v. 11, p. 165–173, 2018.

TAHERAN, M. et al. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 10, p. 122–126, 1 dez. 2018.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; MAHMOODI, N. M.; MENGER, F. M. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. **Desalination**, v. 260, n. 1–3, p. 34–38, 2010.

TERNES, T. A. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous

environmental samples. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 20, n. 8, p. 419–434, 2001.

TEZEL, U.; PAVLOSTATHIS, S. G. Quaternary ammonium disinfectants: Microbial adaptation, Degradation and ecology. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 33, p. 296–304, 1 jun. 2015.

THAI, P. K. et al. Occurrence of antibiotic residues and antibiotic-resistant bacteria in effluents of pharmaceutical manufacturers and other sources around Hanoi, Vietnam. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 393–400, 2018.

THERMOMIX. **O Ozônio – ThermoMix Brasil**, 2019. Disponível em: <<https://thermomixbrasil.com.br/enviromix/o-ozonio/>>. Acesso em: 18 fev. 2019

TIMM, A. et al. Photolysis of four β -lactam antibiotics under simulated environmental conditions: Degradation, transformation products and antibacterial activity. **Science of the Total Environment**, v. 651, p. 1605–1612, 2019.

TRAVERSO-SOTO, J. M. et al. Distribution of anionic and nonionic surfactants in a sewage-impacted Mediterranean coastal lagoon: Inputs and seasonal variations. **Science of the Total Environment**, v. 503–504, p. 87–96, 15 jan. 2015.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 202–289, 1998.

VERLICCHI, P. et al. Hospital effluents as a source of emerging pollutants : An overview of micropollutants and sustainable treatment options. **Journal of Hydrology**, v. 389, n. 3–4, p. 416–428, 2010.

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.

VERLICCHI, P.; ZAMBELLO, E. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil - A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 538, p. 750–767, 15 dez. 2015.

VIEIRA, F. S. **Evolução do gasto com medicamentos no Sistema Único de Saúde no período de 2010 a 2016**. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/8250/1/TD_2356.pdf>. Acesso em: 9 jan. 2019.

VIGNESH, S.; MUTHUKUMAR, K.; ARTHUR JAMES, R. Antibiotic resistant pathogens versus human impacts: A study from three eco-regions of the Chennai coast, southern India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 4, p. 790–800, 1 abr. 2012.

VITTENET, J. et al. Catalytic ozonation with γ -Al₂O₃ to enhance the degradation of refractory organics in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 519–532, 5 set. 2015.

VÖLGYI, G. et al. Potentiometric and spectrophotometric pK_adetermination of water-insoluble compounds: Validation study in a new cosolvent system. **Analytica Chimica Acta**, v. 583, n. 2, p. 418–428, 2007.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1443–1467, 1 abr. 2003a.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1469–1487, 1 abr. 2003b.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos (Vol. 1)**. 3ª ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2015.

WANG, B. HUANG et al. Highly effective iron–carbon–bentonite–alginate beads (Fe⁰/C-BABs) as catalyst to treat benzalkonium chloride in fixed-bed column systems. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 119, p. 75–86, 1 out. 2018.

WANG, J.; BAI, Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 312, p. 79–98, 15 mar. 2017.

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.

WEISS, J. Investigations on the radical HO₂ in solution. **Transactions of the Faraday Society**, v. 31, p. 668–681, 1935.

WIECK, S.; OLSSON, O.; KÜMMERER, K. Not only biocidal products: Washing and cleaning agents and personal care products can act as further sources of biocidal active substances in wastewater. **Environment International**, v. 115, p. 247–256, 1 jun. 2018.

WILDE, M. L.; MONTIPÓ, S.; MARTINS, A. F. Degradation of β -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe²⁺/ozonation. **Water Research**, v. 48, n. 1, p. 280–295, 1 jan. 2014.

XU, P. et al. Wastewater disinfection by ozone: Main parameters for process design. **Water Research**, v. 36, n. 4, p. 1043–1055, 1 fev. 2002.

XUE, Y. et al. Kinetic characteristics and toxic effects of benzalkonium chloride following intravascular and oral administration in rats. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 811, n. 1 SPEC. ISS., p. 53–58, 2004.

YAMAGUCHI, M. et al. Actual consumption amount of personal care products reflecting japanese cosmetic habits. **Journal of Toxicological Sciences**, v. 42, n. 6, p. 797–814, 2017.

YU, Y.; WU, L.; CHANG, A. C. Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 442, p. 310–316, 2013.

ZAPATA, C. F. V. **Modelo simplificado para a transferência de massa no processo de ozonização em uma coluna de borbulhamento**. [s.l.] Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas., 2012.

ZEN, B. P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. [s.l.] Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ZHANG, A.; LI, Y.; CHEN, L. Distribution and seasonal variation of estrogenic endocrine disrupting compounds, N-nitrosodimethylamine, and N-nitrosodimethylamine formation potential in the Huangpu River, China. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 26, n. 5, p. 1023–1033, 1 maio 2014.

ZHANG, C. et al. Evaluation and modeling of benzalkonium chloride inhibition and biodegradation in activated sludge. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1238–1246, 1 jan. 2011.

ZHANG, C. et al. Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment. **Science of The Total Environment**, v. 518–519, p. 352–362, 15 jun. 2015.

ZHANG, M. et al. Occurrence, fate and mass loadings of antibiotics in two swine wastewater treatment systems. **Science of The Total Environment**, v. 639, p. 1421–1431, 15 out. 2018.

ZHAO, G. et al. Simultaneous humic acid removal and bromate control by O₃ and UV/O₃ processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 74–80, 1 out. 2013.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry : syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments**. 3rd. ed. Weinheim, Switzerland: Verlag Helvetica Chimica Acta, 2003.

ZSILÁK, Z. et al. Degradation of benzenesulfonate by heterogeneous photocatalysis combined with ozonation. **Catalysis Today**, v. 230, p. 55–60, 2014.