

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Degradação de Ampicilina através de processos combinados: Adsorção e Reação de Fenton

Dissertação de Mestrado

Cassandra Bonfante de Carvalho

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Degradação de Ampicilina através de processos combinados: Adsorção e Reação de Fenton

Cassandra Bonfante de Carvalho

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. Dra. Liliansa Amaral Féris
Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Porto Alegre

2021

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 Ampicilina através de processos combinados: Adsorção e Reação de Fenton*”, elaborada por Cassandra Bonfante de Carvalho, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dra. Aline Schilling Cassini – UFRGS

Prof^a. Dra. Luciane Ferreira Trierweiler – UFRGS

Prof^a. Dra. Marcela Andrea Espina de Franco – Estácio

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Sandra e Mauri, por sonharem meus sonhos comigo e pelo apoio incondicional. Agradeço ao meu companheiro Bruno, que está trilhando junto comigo o presente e o futuro.

À minha grande amiga Paola, pois nossa conexão é maior que o universo observável e quem foi de extrema importância para o aperfeiçoamento e a discussão desse trabalho.

Aos meus amigos, por compartilharmos as belezas e as mazelas da vida.

Aos meus orientadores, Prof.^a Liliana e Prof. Nilson por oportunizarem essa conquista, transmitindo seus conhecimentos e dando suporte necessário.

Ao bolsista de iniciação científica Ivan, pela dedicação e pelo comprometimento.

Aos colegas do LASOP, pela parceria durante essa trajetória.

Às membras da banca examinadora, pelas contribuições.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, professores e funcionários, pela infraestrutura e pelo ensino de excelência.

À CAPES e ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Fármacos descartados de maneira incorreta trazem uma série de riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Os antibióticos, em especial, podem acarretar efeitos complexos nas matrizes ambientais, como a resistência bacteriana. Neste contexto, o presente trabalho estuda a degradação e mineralização do antibiótico β -lactâmico ampicilina (AMP), através de um tratamento combinado de adsorção em carvão ativado (CA) e reação de Fenton. Na adsorção estudou-se a influência do tempo (10 – 210 min) e da massa de CA (5 – 50 g L⁻¹) e foi realizada a investigação da cinética de adsorção. Por sua vez, na reação de Fenton e no processo combinado, avaliou-se a influência das concentrações de H₂O₂ e Fe⁺², sendo utilizadas cinco combinações de H₂O₂/Fe⁺²: 300/60 μ M, 300/80 μ M, 400/70 μ M, 500/60 μ M e 500/80 μ M. Por fim, como consequência do processo combinado, a regeneração do CA foi avaliada e três ciclos de regeneração foram realizados. O equilíbrio de adsorção foi atingido com o de tempo de contato de 150 minutos e a concentração de CA mais adequada foi de 20 g L⁻¹, sendo obtidos os valores de remoção de 57% e de quantidade adsorvida de 0,58 mg g⁻¹. O modelo de pseudo primeira ordem (PPO) foi o que melhor representou a cinética de adsorção da AMP. Na reação de Fenton, em todas as concentrações dos reagentes H₂O₂ e Fe⁺², a degradação de AMP foi completa em até 1 minuto de reação, sugerindo que a taxa de geração de radicais hidroxila foi mais rápida nos primeiros minutos de reação. Ainda, no processo combinado, a degradação teve comportamento semelhante, sendo obtida a maior mineralização, de cerca de 83%, utilizando H₂O₂/Fe⁺² = 500/80 μ M. Assim sendo, o efeito das concentrações de H₂O₂ e Fe⁺² foi positivo, uma vez que a mineralização foi maior quanto maior a concentração desses reagentes. A maior eficiência de regeneração, de cerca de 85%, foi atingida também com a combinação de reagentes Fenton nas quantidades de H₂O₂/Fe⁺² = 500/80 μ M. Foram realizados três ciclos de regeneração, nos quais as eficiências atingiram cerca de 84%, 71% e 49%, respectivamente. Dessa maneira, os resultados demonstraram que o processo combinado de adsorção em carvão ativado e reação de Fenton é eficiente na mineralização da ampicilina. Ainda, a possibilidade de regeneração do sólido sorvente utilizando o processo combinado pode ser uma vantagem técnica e econômica.

Palavras-chave: Ampicilina; Mineralização; Fenton; Adsorção; Regeneração; Carvão ativado.

ABSTRACT

Inappropriate drug disposal brings several risks to the environment and human health. Antibiotics, mainly, can cause complex effects on environmental matrices, such as bacterial resistance. In this context, the present work studies the degradation and mineralization of β -lactam antibiotic ampicillin (AMP) through a combined treatment by adsorption on activated carbon (AC) and Fenton reaction. In adsorption experiments, influence of time (10 - 210 min) and AC mass (5 - 50 g L⁻¹) was studied along with the adsorption kinetics was investigated. Sequentially, in Fenton reaction and combined process the influence of H₂O₂ and Fe⁺² concentration was evaluated employing five combinations of H₂O₂/Fe⁺²: 300/60 μ M, 300/80 μ M, 400/70 μ M, 500/60 μ M and 500/80 μ M. Finally, as result of combined process, the AC regeneration was evaluated, thus three regeneration cycles were performed. The adsorption equilibrium was reached after 150 minutes of contact time and the most appropriate CA concentration was 20 g L⁻¹, with removal values of 57% and adsorbed amount of 0.47 mg g⁻¹. PPO model best represented kinetics adsorption of AMP. In the Fenton reaction, for all H₂O₂ and Fe⁺² concentrations, the degradation of AMP was complete in no more than 1 minute of reaction, which suggests the generation rate of hydroxyl radicals was faster in the first minutes of reaction. Likewise, degradation had a similar behavior in combined process and the largest mineralization, about 83%, was obtained with H₂O₂/Fe⁺² = 500/80 μ M. Therefore, the effect of H₂O₂ and Fe⁺² concentration was positive as how the mineralization was greater the higher those concentrations. The highest regeneration efficiency, around 85%, was also achieved with the combination of Fenton reagents in the amounts of H₂O₂/Fe⁺² = 500/80 μ M. Three regeneration cycles were accomplished, in which the regeneration efficiencies reached about 84%, 71% and 49%, respectively. This way, the results demonstrated that combined process of adsorption and Fenton is efficient for mineralization of ampicillin. Also, the possibility of regenerating the sorbent solid with the combined process can be a technical and economic advantage.

Keywords: Ampicillin; Mineralization; Fenton; Adsorption; Regeneration; Activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicações por ano. Palavras-chave: Fenton + Adsorption e Fenton + Adsorption +Antibiotic Fonte: Base de dados Science Direct.	3
Figura 2. Fontes de poluição por contaminantes emergentes. Fonte: Adaptado de Lapworth et al, 2012.	6
Figura 3. Modelo Pressão-Estado-Resposta para o cenário de contaminação das águas por poluentes emergentes. Fonte: Soares; Souza e Souza, 2020.	7
Figura 4. Consumo de antibióticos (DDD por 1000 habitantes ao dia) por subgrupo farmacológico em seis países das Américas em 2015. Fonte: Adaptado de OMS, 2018.	12
Figura 5. Principais técnicas para regeneração de carvão ativado. Fonte: Zanella, 2014.	21
Figura 6. Esquema representando a metodologia utilizada no presente trabalho.	27
Figura 7. Etapas dos experimentos de adsorção de ampicilina em carvão ativado.	30
Figura 8. Agitador de Wagner utilizado para os experimentos de adsorção.	31
Figura 9. Sistema utilizado nos experimentos do processo combinado.	33
Figura 10. Shaker refrigerado utilizado nos experimentos de regeneração	34
Figura 11. Diagrama esquemático de um ciclo do processo combinado	35
Figura 12. Relação entre o pH inicial e o pH final de uma solução aquosa contendo carvão ativado	39
Figura 13. Influência do tempo de contato na adsorção de ampicilina ($C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).	41
Figura 14. Quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção de ampicilina e ajuste dos modelos PPO e PSO aos dados experimentais ($C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).	42
Figura 15. Influência da massa de carvão ativado na adsorção de ampicilina ($C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 150$ minutos e pH natural).	44
Figura 16. Quantidade adsorvida pela quantidade de carvão ativado na adsorção de ampicilina ($C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 150$ minutos e pH natural).	45
Figura 17. Espectro de HPLC da degradação de AMP 20 mg L^{-1} após 1 minuto de reação de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 500/80 \text{ } \mu\text{M}$)	46
Figura 18. Eficiência de mineralização ao longo do tempo durante a etapa da reação Fenton no processo combinado para remoção de ampicilina ($C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210$ minutos).	48
Figura 19. Influência da quantidade de H_2O_2 na eficiência de mineralização durante a etapa da reação Fenton no processo combinado para remoção de ampicilina ($C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210$ minutos): (a) $\text{Fe}^{+2} = 60 \text{ } \mu\text{M}$ e (b) $\text{Fe}^{+2} = 80 \text{ } \mu\text{M}$.	50
Figura 20. Influência da quantidade de Fe^{+2} na eficiência de mineralização durante a etapa da reação Fenton no processo combinado para remoção de ampicilina ($C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210$ minutos): (a) $\text{H}_2\text{O}_2 = 300 \text{ } \mu\text{M}$ e (b) $\text{H}_2\text{O}_2 = 500 \text{ } \mu\text{M}$.	52
Figura 21. Eficiência de mineralização ao fim da etapa da reação Fenton no processo combinado para remoção de ampicilina ($C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210$ minutos).	53
Figura 22. Eficiência de regeneração ao fim da etapa da reação Fenton no processo combinado para remoção de ampicilina ($C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210$ minutos).	56
Figura 23. Eficiência de regeneração ao fim de cada ciclo do processo combinado ($C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210$ minutos, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 500/80 \text{ } \mu\text{M}$).	58
Figura 24. Remoção de AMP na etapa de adsorção em cada processo combinado dos três ciclos ($C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210$ minutos, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 500/80 \text{ } \mu\text{M}$).	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem do composto original excretado por fármacos comumente utilizados	_ 9
Tabela 2. Propriedades da ampicilina	_____ 13
Tabela 3. Potencial de oxidação para espécies reativas.	_____ 23
Tabela 4. Concentrações utilizadas de H ₂ O ₂ e íons ferro II na reação de Fenton.	_____ 32
Tabela 5. Condições empregadas em HPLC para quantificação de ampicilina em solução.	__ 36
Tabela 6. Propriedades do carvão ativado	_____ 39
Tabela 7. Parâmetros de ajuste dos modelos PPO e PSO aos dados experimentais da cinética de adsorção da ampicilina em carvão ativado.	_____ 43
Tabela 8. Estudos para mineralização de AMP e antibióticos β-lactâmicos por processos Fenton.	_____ 55

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. Objetivos	4
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Contaminação em corpos hídricos	5
2.2. Fármacos e os efluentes doméstico, hospitalar e industrial	8
2.2.1. Legislação	10
2.2.2. Antibióticos	11
2.2.2.1. Ampicilina	12
2.3. Efeitos do descarte incorreto de antibióticos em matrizes aquosas	13
2.4. Tratamento de efluentes	15
2.5. Adsorção	16
2.5.1. Cinética	17
2.5.2. Carvão ativado	19
2.5.3. Regeneração	20
2.6. Processos oxidativos avançados	22
2.6.1. Fenton	25
3. Metodologia	27
3.1. Materiais	28
3.2. Caracterização do carvão ativado	28
3.2.1. Análise de área superficial BET	28
3.2.2. Densidade aparente	29
3.2.3. Ponto de carga zero	29
3.3. Adsorção	30
3.4. Reação de Fenton	31
3.5. Processo combinado	32
3.6. Regeneração do CA através da reação Fenton	34
3.7. Ciclos de processo combinado	35
3.8. Determinação analítica	36
3.8.1. Espectroscopia UV-Vis	36
3.8.2. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	36
3.8.3. Carbono Orgânico Total (COT)	36
3.9. Testes estatísticos	37
3.10. Gestão de resíduos	37

4. Resultados e discussão	38
4.1. Caracterização do carvão ativado	38
4.1.1. Análise de área superficial BET e densidade aparente	38
4.1.2. Potencial de carga zero	39
4.2. Ensaio de adsorção	40
4.2.1. Efeito do tempo de contato na adsorção	40
4.2.2. Cinética de adsorção	42
4.2.3. Efeito da massa de carvão ativado na adsorção	43
4.3. Reação de Fenton	45
4.4. Processo combinado	47
4.4.1. Efeito das concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} no processo combinado	47
4.4.1.1. Influência da quantidade de peróxido de hidrogênio	49
4.4.1.2. Influência da quantidade de íons ferro	51
4.4.2. Eficiência de mineralização do processo combinado	53
4.5. Regeneração do carvão ativado	56
4.6. Ciclos do processo combinado	57
5. Conclusão	61
Referências	63
Apêndice	83

1. Introdução

Diversos tratamentos para efluentes contendo fármacos vêm sendo pesquisados (Verlicchi et al., 2015) com intuito de promover o descarte correto de efluentes hospitalares, uma vez que a detecção destes fármacos é difícil e necessita metodologia analítica e aparato laboratorial específico (Batt et al., 2017; Daouk et al., 2015; Mattrey et al., 2017). Ainda, não existe uma clara legislação quanto a esses compostos (Carraro et al., 2016), dificultando o controle e monitoramento das espécies existentes em meio aquoso. Torna-se importante observar que, mesmo que não sejam conhecidas todas as consequências que o descarte de fármacos gera para o meio ambiente e os ecossistemas, sabe-se do potencial poluidor e tóxico dos mesmos em efluentes (Orias and Perrodin, 2013; Verlicchi et al., 2012), assim como já é sabido que afeta a vida aquática (Bu et al., 2016; Cardoso et al., 2014; Mezzelani et al., 2018) e humana (Azuma et al., 2018; Bottoni and Caroli, 2018; Soledad-Rodríguez et al., 2017; Varela et al., 2013).

Em relação aos fármacos, os antibióticos são extensamente consumidos ao redor do mundo e a sua remoção ineficaz pode acarretar efeitos complexos, como resistência bacteriana (Barraud et al., 2013; Bengtsson-Palme et al., 2019; Haller et al., 2018; Harris et al., 2014; Korzeniewska and Harnisz, 2013). A ampicilina (AMP) é um antibiótico β -lactâmico da classe das penicilinas, que atua contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, tendo sido o segundo antibiótico mais consumido em um hospital brasileiro entre 2012 e 2014 (Souza and Féris, 2017).

Técnicas de tratamento avançadas que promovam a remoção ou a degradação de poluentes têm sido utilizadas em efluentes contendo diversos

composto complexos ou recalcitrantes, garantindo altas eficiências. A fim de atingir melhores resultados de remoção e de degradação pode-se combinar diferentes técnicas de tratamento (Asaithambi et al., 2017; Li and Yeung, 2018; T. Wang et al., 2018; Zeng et al., 2013; Zhao et al., 2018).

Entre as principais técnicas, a adsorção baseia-se na retenção do poluente na superfície de um sólido adsorvente, removendo-o da fase aquosa através de interações soluto-sorvente. Embora apresente altas porcentagens de remoção de antibióticos (de Franco et al., 2017; Gu et al., 2021; Habibi et al., 2018), a adsorção depende de condições específicas (propriedades do adsorvente, pH do efluente e temperatura de operação) que podem limitar sua eficiência. Sendo assim, a adsorção pode ser utilizada em conjunto com outras técnicas. A busca pelo adsorvente adequado à adsorção de certo poluente é um passo importante no desenvolvimento desse processo de tratamento. Entre diversos adsorventes disponíveis está o carvão ativado (CA), que se destaca devido à capacidade para remoção de uma vasta gama de contaminantes orgânicos, inorgânicos e metais (Chowdhury et al., 2020; Wei et al., 2018; Yu et al., 2016).

Uma preocupação relacionada à adsorção diz respeito ao descarte dos sólidos adsorventes que, uma vez exauridos, podem ser classificados como resíduos perigosos e, sem a disposição correta, podem ser tornar um passível ambiental. Por isso, a regeneração de adsorventes vem sendo visto como uma alternativa de reaproveitamento máximo do sólido adsorvente (McQuillan et al., 2018; Rosales et al., 2018; Zhang et al., 2017).

Os processos oxidativos avançados (POAs) abrangem reações de degradação e mineralização através de radicais com alto valor oxidativo (Wang and Wang, 2020), sendo o principal deles o radical hidroxila (2,7 eV); um dos POAs mais utilizados é o Fenton, que consiste na reação de redução do peróxido de hidrogênio em presença de íons ferrosos.

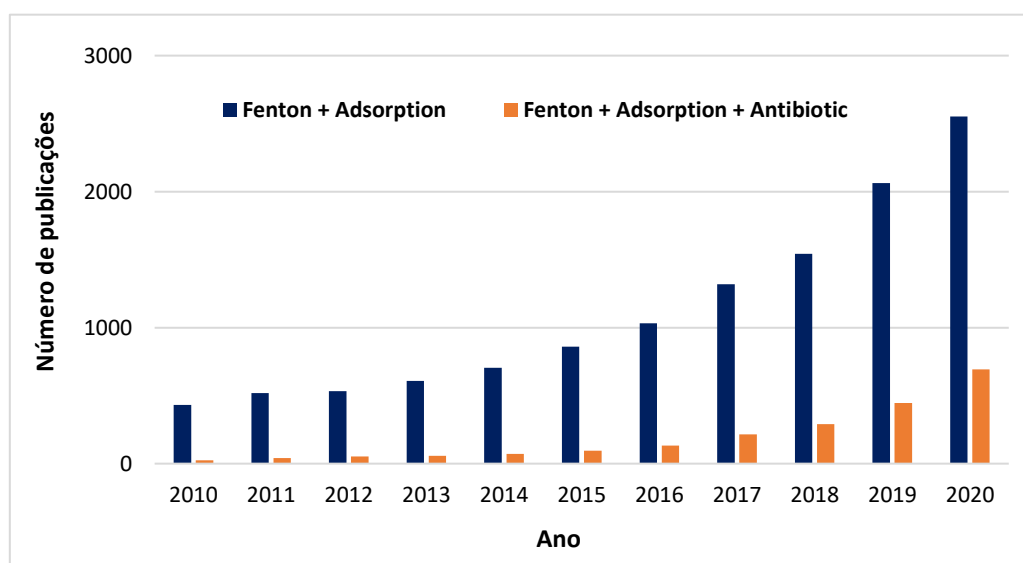
A reação de Fenton apresenta boas eficiências de remoção para antibióticos, porém a mineralização parcial desses compostos ainda é a

realidade dos estudos (Ledezma Estrada et al., 2012; Serna-Galvis et al., 2016; Vidal et al., 2019). Além da degradação do poluente em solução, o Fenton pode atuar degradando o composto na superfície de um sólido e, também, promovendo a regeneração deste. Assim, o uso de um sólido adsorvente em conjunto com o POA pode trazer resultados de mineralização mais satisfatórios.

Dessa forma, o presente trabalho estuda a combinação de dois tratamentos: adsorção em carvão ativado e reação de Fenton para a degradação e mineralização de ampicilina em matrizes aquosas. As variáveis estudadas no processo de adsorção foram o tempo de contato e a massa de carvão ativado. Para o processo Fenton, avaliou-se as concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} . Posteriormente, combinou-se os dois processos. Ainda, foi estudada a regeneração do carvão ativado, também promovida através do processo Fenton. Por fim, ciclos do processo combinado foram realizados a fim de avaliar as eficiências de mineralização e regeneração em cada ciclo.

A Figura 1 demonstra o crescente número de publicações por ano acerca de processos envolvendo a reação de Fenton e adsorção, de maneira geral e especificamente relacionado a antibióticos.

Figura 1. Número de publicações por ano. Palavras-chave: Fenton + Adsorption e Fenton + Adsorption + Antibiotic



Fonte: Base de dados Science Direct.

Através da Figura 1, é possível observar o progressivo interesse científico em relação à combinação das técnicas de Fenton e adsorção e, ainda, a relevância que os estudos envolvendo antibióticos apresentam nos números a cada ano. Aproximadamente 30% dos artigos científicos sobre Fenton e adsorção, publicados em 2020, trazem antibióticos como objeto de estudo.

1.1. *Objetivos*

O presente trabalho tem por objetivo geral propor uma combinação de das técnicas de tratamento terciário de adsorção e reação de Fenton para remoção e degradação da ampicilina presente em um efluente sintético.

Os objetivos específicos foram:

- estudar a influência do tempo de contato e da massa de carvão ativado na remoção percentual de ampicilina e na cinética de adsorção;
- estudar o efeito das concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} no processo Fenton quando aplicado ao tratamento de degradação de ampicilina;
- avaliar a aplicação conjunta da adsorção e do processo Fenton em relação à degradação e à mineralização da ampicilina;
- estudar a possibilidade de regeneração do carvão ativado em consequência do processo combinado utilizado na remoção do poluente;
- desenvolver ciclos do processo combinado, avaliando a eficiência de regeneração do carvão ativado.

2. Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta fundamentos teóricos referentes à poluição da água por efluentes contendo antibióticos e seus efeitos nocivos ao meio ambiente. São abordadas as técnicas de tratamento terciário, com enfoque na adsorção e na reação de Fenton.

2.1. Contaminação em corpos hídricos

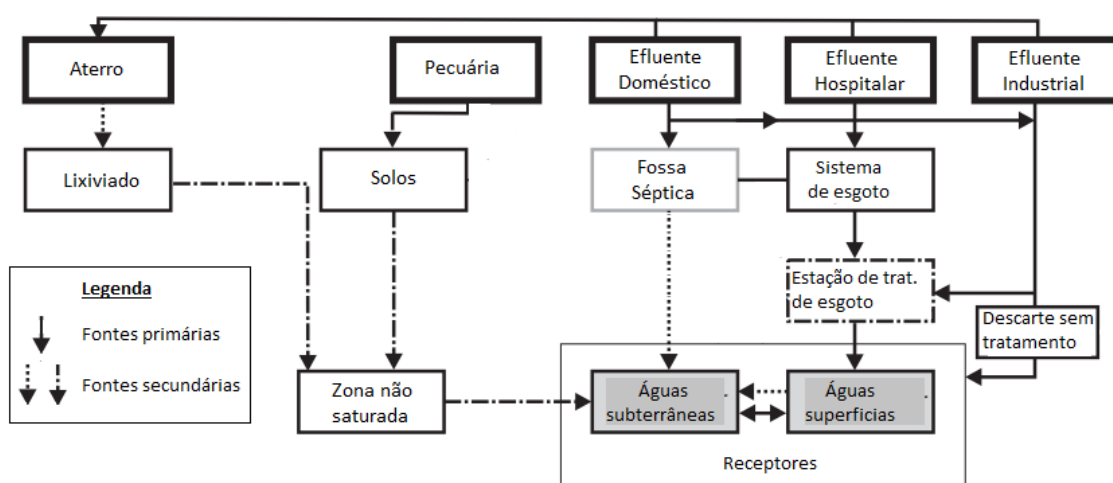
Segundo relatório da Organização da Nações Unidas (2017), 80% da água residual ainda é descartada no meio ambiente sem ser coletada ou tratada. Países de baixa renda, em média, tratam apenas 8% das águas residuais domésticas e industriais, em comparação com a taxa de 70% observada nos países de alta renda (WWAP (United Nations World Water Assessment Programme), 2017).

Diversos tipos de compostos podem causar contaminação dos corpos hídricos. Além de contaminantes tradicionais, como metais pesados, óleos, hidrocarbonetos e corantes, os contaminantes emergentes são uma crescente preocupação mundial (Luo et al., 2014).

Esses contaminantes compreendem produtos químicos de origem sintética ou derivados de uma fonte natural, para os quais riscos ambientais ou de saúde pública ainda não são totalmente conhecidos (Naidu et al., 2016). Entre eles estão os fármacos, pesticidas e hormônios; sua detecção, em concentrações na ordem entre ng L^{-1} e mg L^{-1} , ocorre nas mais diversas matrizes aquosas. O tratamento inadequado de águas residuais, o uso excessivo de pesticidas e as descargas incorretas de efluentes hospitalares são causas relevantes para poluição de águas superficiais (Teodosiu et al., 2018).

É de extrema importância a compreensão das origens e rotas dos poluentes em corpos hídricos para entendimento quanto à preservação dos ecossistemas e ao desenvolvimento de tecnologias para a remoção desses. As principais fontes de contaminação de recursos hídricos estão resumidas na Figura 2, incluindo os caminhos e o destino no subsolo que podem levar à poluição das águas subterrâneas.

Figura 2. Fontes de poluição por contaminantes emergentes.



Fonte: Adaptado de Lapworth et al, 2012.

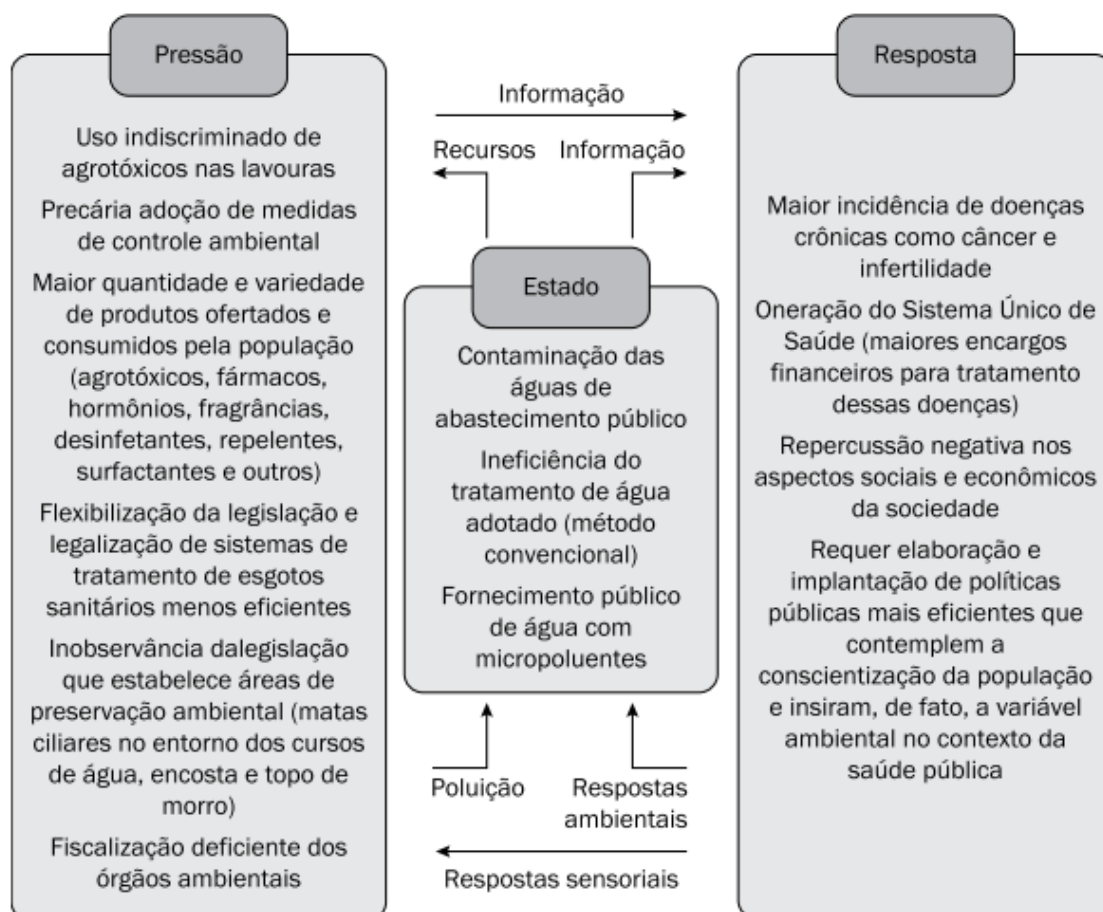
Na Figura 2 é possível observar que a poluição de águas superficiais e subterrâneas pode advir de diferentes origens, contaminando solos e corpos hídricos. As fontes de poluição no meio ambiente por contaminantes emergentes pode ocorrer de forma pontual e difusa. A poluição de fonte pontual origina-se de locais discretos, cujas entradas em sistemas aquáticos são mais restritas; incluem efluentes industriais, efluentes hospitalares, estações de tratamento de esgoto municipais, efluentes provenientes da mineração, aterros, resíduos agrícolas, entres outros. Por outro lado, a poluição difusa se origina de fontes não definidas, que normalmente ocorrem em amplas escalas geográficas. Tais fontes incluem escoamento agrícola, águas pluviais e escoamento urbano, vazamento de sistemas de esgoto urbano, entre outros (Lapworth et al., 2012).

Mesmo após tratamento convencional, o lançamento nos corpos d'água de esgotos domésticos e efluentes industriais que contenham contaminantes

emergentes ocasiona poluição nos ecossistemas aquáticos e danos ambientais e à saúde (Deblonde et al., 2011). Ainda que atenda aos requisitos de potabilidade, a água própria ao consumo também pode apresentar contaminação por essas substâncias ainda não legisladas e potencialmente nocivas em baixas concentrações (Soares and Souza e Souza, 2020).

A Figura 3 apresenta um modelo Pressão-Estado-Resposta, ferramenta fundamentada em um marco conceitual que aborda os problemas ambientais segundo uma relação de causalidade (Carvalho and Barcellos, 2010), para o cenário de contaminação das águas por poluentes emergentes.

Figura 3. Modelo Pressão-Estado-Resposta para o cenário de contaminação das águas por poluentes emergentes.



Fonte: Soares; Souza e Souza, 2020.

Como pode ser visto na Figura 3, a ineficiência do tratamento convencional e a contaminação das águas de abastecimento público são estados decorrentes do uso indiscriminado de contaminantes emergentes e da ausência e flexibilização de legislações que regulem e promovam a preservação ambiental. Esse cenário traz ônus econômicos e sociais e exige elaboração e implementação de políticas para conscientização ambiental.

Embora os contaminantes emergentes estejam presentes no cotidiano há anos, seu consumo e detecção na natureza mudam constantemente. Novos produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais são continuamente introduzidos no mercado, exigindo novos monitoramentos ambientais e estudos toxicológicos. O uso farmacêutico desses compostos, em particular, é um componente integral do estabelecimento e da manutenção de uma população saudável de humanos e animais (Wilkinson et al., 2016).

Silva e colaboradores (2016) identificaram e quantificaram 15 contaminantes emergentes em efluentes de entrada e saída de quatro estações de tratamento de esgoto brasileiras, sendo eles: dietilftalto, nonilfenol, tetraciclina, ampicilina, amoxicilina, oxitetraciclina, progesterona, cloranfenicol, paracetamol, ácido acetil salicílico, cafeína, dibutilftalato, diclofenaco, 17 α -etinilestradiol e 17 β -estradiol. Os fármacos se concentraram na entrada e saída das ETEs indiscriminadamente, indicando ineficiência na remoção e degradação desses contaminantes nos tratamentos convencionais. Dentre os fármacos estudados, tetraciclina, ampicilina e amoxicilina foram encontradas nas amostras em maior frequência.

2.2. *Fármacos e os efluentes doméstico, hospitalar e industrial*

Em áreas urbanizadas, os compostos farmacológicos de uso humano são vias de exposição com maior relevância para o meio ambiente, enquanto, em áreas rurais, as substâncias de uso veterinário são as principais vias (ESCHER et al., 2019). A detecção de fármacos não se limita aos corpos hídricos e os riscos à saúde, mas podem acontecer de forma indireta, sendo encontrados em

vegetais (Gudda et al., 2020), laticínios (Soledad-Rodríguez et al., 2017) e até mesmo no leite materno (Salihu Dadari, 2019).

De forma geral, os fármacos não são completamente metabolizados pelo organismo, resultando na excreção do composto original (ou derivado conjugado) nos efluentes domésticos via urina e fezes e, então, introduzidos no meio ambiente após degradação incompleta (Wilkinson et al., 2017). A Tabela 1 apresenta a porcentagem do composto original excretado em alguns fármacos comumente utilizados.

Tabela 1. Porcentagem do composto original excretado por fármacos comumente utilizados

Fármaco	Taxa de excreção (%)			
	≤ 5	6 – 39	40 - 69	≥ 70
<i>Antibióticos</i>	Cloranfenicol	Ampicilina Clindamicina Sulfametoxazol	Dicloxacilina Didanosina Fluconazol Metronidazol Minociclina Norfloxacino Trimetoprima	Amoxicilina Ciprofloxacina Doxiciclina Cefalexina Flucitosina Genaconazol Tetraciclina
<i>Analgésicos</i>	Aspirina Ibuprofeno Paracetamol Cetoprofeno Neproxeno	Cromoglicato Diclofenaco	Dexametasona	Morfina
<i>Cardiovasculares</i>	Atorvastatina Labetalol Quinapril Verapamil	Enalapril Hidroclorotiazida Procainamida Qiunidina Ramipril Sinvastatina	Bezafibrato Clonidina Digoxina Furosemida	
<i>Sedativos/ antipsicóticos</i>	Carbamazepina Valium Fluoxentina Naltrexona	Fenobarbital Primidona	Atropina	Blacofeno

Fonte: Adaptado de Wilkinson et al, 2017.

Os efluentes hospitalares apresentam caráter poluidor devido à variedade de compostos presentes, como fármacos, surfactantes e metais pesados, decorrentes das diversas atividades realizadas em unidades de saúde. Podem apresentar eco toxicidade aguda e crônica, ou seja, que pode ser observada a curto e longo prazo (Orias and Perrodin, 2013).

Assim como os efluentes hospitalares, os efluentes oriundos de fábricas farmacêuticas também revelam altas concentrações de insumos farmacêuticos ativos (IFAs) que, sem o descarte adequado, afetam os ecossistemas aquáticos, causando distúrbios fisiológicos em peixes e anfíbios (Cardoso et al., 2014). Palme e colaboradores (2019) constataram que bactérias com genes de resistência a antibióticos estavam presentes no lodo de uma estação de tratamento que recebe águas residuais da produção farmacêutica, em quantidade três vezes maior comparado ao lodo municipal de uma estação de tratamento de esgoto em Zagrebe, Croácia.

2.2.1. Legislação

Na Europa não existe diretriz própria para gestão de efluentes hospitalares. No entanto, a Diretiva Europeia n. 91 de 21 de maio de 1991 prevê regulamentação prévia e/ou autorizações específicas para a descarga de efluentes industriais nos sistemas de coleta e estações de tratamento de águas residuais urbanas. Ainda, a Diretiva Europeia 2008/98/CE (anexo II alterado pela Diretiva 2015/1127) discorre sobre a gestão de resíduos perigosos e apresenta a relação de resíduos perigosos da Decisão Europeia 2000/532/CE. A lista apresenta compostos com efeitos poluidores, entre eles, produtos farmacêuticos e medicamentos, que não devem ser descartados em rede de tratamento de efluentes urbanos, mas tratado e descartado como resíduo perigoso (Carraro et al., 2016).

Nos Estados Unidos da América, a principal lei ambiental que rege as descargas em águas superficiais é a Lei da Água Limpa (CWA, 1972), que tornou ilegal o descarte de poluentes de uma fonte pontual em águas navegáveis, a menos que uma licença para tal seja obtida. A Agência de Proteção Ambiental mantém atualizadas as diretrizes para descarga estabelecendo métodos operacionais, tecnologia de controle e padrões para pré-tratamentos para poluentes não-suscetíveis aos tratamentos convencionais das estações de efluentes domésticos. Em fevereiro de 2007, o Gabinete de Política Nacional de Controle de Drogas emitiu orientações sobre o descarte de medicamentos prescritos.

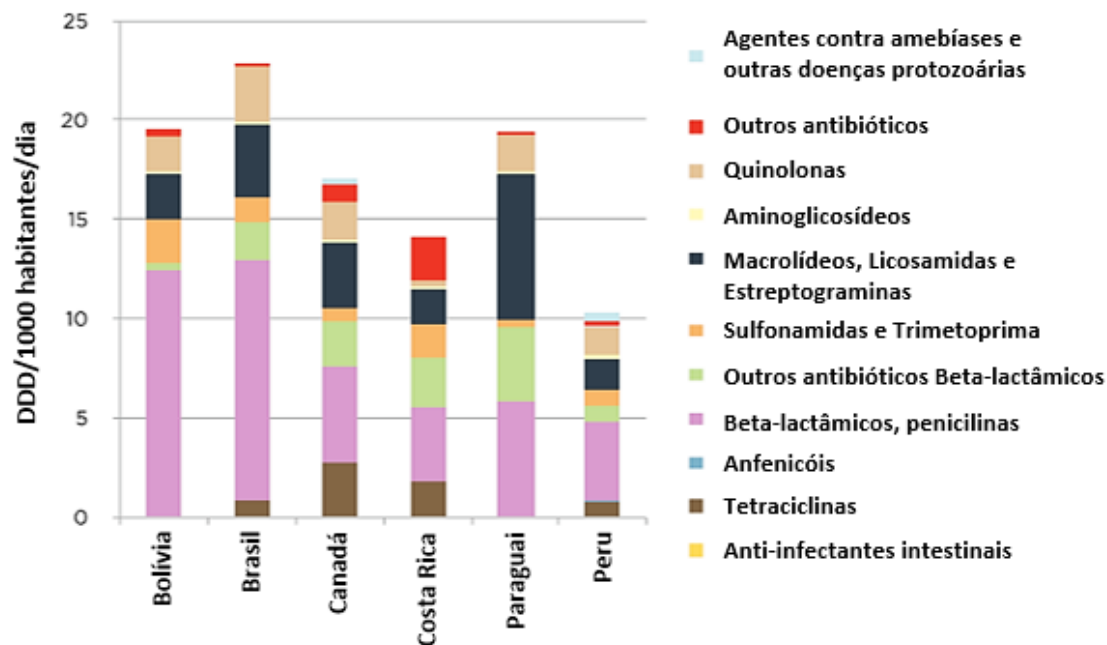
O Brasil, até 2021, não possui legislação específica para o descarte de efluentes hospitalares. A Resolução 358/05 do CONAMA, referente ao tratamento e à disposição final dos resíduos dos serviços de saúde, classifica como grupo B: produtos hormonais e antimicrobianos; citostáticos; antineoplásicos; imunossupressores; digitálicos; imunomoduladores; antirretrovirais (quando descartados por serviços de saúde, farmácias, drogarias e distribuidores de medicamentos) e os resíduos e insumos farmacêuticos dos medicamentos controlados pela Portaria MS 344/98 e suas atualizações. A Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) 306/04 descreve que resíduos do grupo B, no estado líquido, podem ser lançados na rede coletora de esgoto ou em corpo receptor, contanto que atendam as diretrizes estabelecidas pelos órgãos ambientais, gestores de recursos hídricos e de saneamento competentes.

2.2.2. Antibióticos

No Brasil, não havia legislação referente ao comércio de antibióticos até 2010, quando então a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou a RDC 44/2010, implementando a regulamentação das vendas de antibióticos em âmbito nacional, em outubro de 2010. A resolução compila uma lista de antibióticos os quais só podem ser adquiridos mediante prescrição médica e impõe às farmácias e drogarias o registro de informações no Sistema Nacional de Gerenciamento de Produtos Controlados (SNGPC). Um ano depois, a RDC 44/2010 foi atualizada para a RDC 20/2011 com a inclusão de diretrizes específicas no que diz respeito à dispensação de medicamentos.

Em 2018, Organização Mundial da Saúde (OMS) publicou dados de 2015 quanto ao consumo de antibióticos em 65 países e territórios. O relatório apresenta o consumo através da dose diária definida (DDD), sendo a variação do consumo geral de 4,4 a 64,4 DDD por 1000 habitantes ao dia. O Brasil apresentou 22,75 DDD, uma quantidade superior as médias europeias e a maior das Américas (World Health Organization, 2018), como demonstra a Figura 4, que apresenta o consumo em 6 países das Américas.

Figura 4. Consumo de antibióticos (DDD por 1000 habitantes ao dia) por subgrupo farmacológico em seis países das Américas em 2015.



Fonte: Adaptado de OMS, 2018.

Como pode ser visto na Figura 4, a principal classe consumida no Brasil foi a das penicilinas β -lactâmicas. Com exceção do Paraguai, os outros países apresentaram o mesmo consumo majoritário.

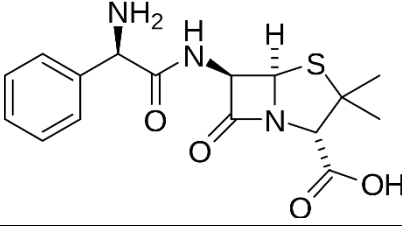
Segundo os estudos de Souza e Féris (2017), acerca do consumo das principais classes farmacêuticas em um hospital brasileiro entre 2012 e 2014, os antibióticos constituíram aproximadamente 48,1% do consumo total em gramas, quando comparado a outras classes. O hospital consumiu cerca de 772 kg ao ano de antibiótico e a ampicilina foi o segundo antibiótico mais consumido.

2.2.2.1. Ampicilina

Ampicilina é um antibiótico β -lactâmico pertencente à classe das penicilinas. É classificada como uma aminopenicilina, penicilina semissintética caracterizada pela adição de um grupo amino na cadeia lateral. Comparada às benzilpenicilinas, apresenta espectro de ação mais amplo, sendo indicada para infecções do trato respiratório, infecções do trato urinário, meningite,

salmonelose e endocardite. Apresenta boa absorção tanto oral quanto parenteral (ANVISA). A estrutura molecular e as propriedades da ampicilina encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades da ampicilina



Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄ S
Massa molar (g mol⁻¹)	349,406
Nº CAS	69-53-4
Solubilidade (25°C)	50 g L ⁻¹
Constantes de dissociação	pK _{a1} = 2,5 pK _{a2} = 7,1

Fonte: Sigma-Aldrich

A OMS classifica os antibióticos em três categorias: ACCESS, WATCH e RESERVE – acesse, observe e reserve, respectivamente. Os antibióticos de ACCESS, grupo ao qual a Ampicilina pertence, devem estar disponíveis como primeira ou segunda escolha, pois oferecem o melhor valor terapêutico, minimizando o potencial de resistência bacteriana. No caso da Ampicilina, esta deve ser a primeira escolha para pneumonia bacteriana, sepse sem choque séptico e desnutrição aguda em bebês, crianças ou adolescentes, e como segunda opção para meningite bacteriana. No Brasil, o consumo de antibióticos de ACCESS representaram aproximadamente 60% do consumo total em 2015 (Klein et al., 2020).

2.3. Efeitos do descarte incorreto de antibióticos em matrizes aquosas

Juntamente com o consumo de antibióticos vem a preocupação crescente com o desenvolvimento de resistência bacteriana em águas residuais (Pazda et al., 2019). Assim, a ausência de um tratamento eficaz ao efluente hospitalar

contribui para o descarte incorreto e potencialmente poluidor aos corpos hídricos.

Diversos autores descrevem as variadas ocorrências de resistência bacteriana em efluentes hospitalares (Haller et al., 2018; Novaes et al., 2018; Voigt et al., 2020b) e domésticos (Harris et al., 2014; Voigt et al., 2020a) e a ausência que um tratamento eficaz acarreta na detecção de bactérias resistentes em águas superficiais como mares (Li et al., 2020), rios (Arsand et al., 2020; Koniuszewska et al., 2020) e lagoas (Shen et al., 2020). Por consequência, águas subterrâneas e solos também podem sofrer impactos significativos relacionados à resistência bacteriana (Cacace et al., 2019; Lu et al., 2020; Wu et al., 2020; Yuan et al., 2019).

Gao e colaboradores (2020) realizaram um estudo acerca do impacto da utilização de fertilizantes caseiros de excremento suíno não tratado. Os resultados indicaram que a fertilização não tratada causou maior contaminação por antibióticos e prevalência de bactérias portadoras de genes de resistência a antibióticos nos solos afetados, em comparação aos fertilizantes orgânicos comerciais, apresentando mudanças na qualidade do solo e nas composições da comunidade microbiana. Neher e colaboradores (2020) também verificaram resultados indicativos da influência do esterco como contribuinte para elevados indicadores de genes de resistência bacteriana em uma bacia hidrográfica em Lake View, Iowa (EUA).

Ainda, outros efeitos nos ecossistemas, além da resistência bacteriana, podem ser evidenciados pela poluição de corpos hídricos por antibióticos. A ampicilina presente no solo e nos sistemas de tratamento composto por lodo ativado pode impactar na remoção de nitrogênio, na comunidade microbiana nitrificante e na atividade enzimática (Yu et al., 2019). O ciclo do nitrogênio é o ciclo biogeoquímico que garante a manutenção desse elemento nos seres vivos e no ambiente.

2.4. *Tratamento de efluentes*

Os tratamentos de efluentes podem ser classificados em 3 níveis, de acordo com a especificidade do processo: primário, secundário e terciário. O tratamento primário envolve a remoção de sólidos suspensos, matéria mineral sedimentada, compostos inorgânicos dissolvidos, entre outros, através de processos físicos e físico-químicos, como uso de grades e peneiras ou processos de neutralização e precipitação.

O tratamento secundário, por sua vez, é composto de processos biológicos que consistem em degradar matéria orgânica por via aeróbia ou anaeróbia; lodos ativados, lagoas de estabilização, filtros e reatores biológicos são exemplos desse processo.

Por fim, o tratamento terciário é a etapa composta de tecnologias avançadas, uma vez que é indicado para refinar o tratamento, remover substâncias recalcitrantes e, até mesmo, promover a desinfecção do efluente. Dentre as técnicas, destacam-se a filtração por membranas, adsorção e processos oxidativos avançados (Chen et al., 2020; Flores-Cano et al., 2016; Souza and Féris, 2015).

Muitas técnicas não convencionais combinadas vêm sendo utilizadas para o tratamento de efluentes de diferentes características. Alguns exemplos são foto-Fenton e ozônio para a remoção de poluentes de águas residuais industriais (ASAITHAMBI; SAJJADI; AZIZ, 2017), ozônio em conjunto com membrana catalítica polimérica para tratamento de águas contendo N,N-Dietil-m-toluamida (LI; YEUNG, 2018), tratamento eletroquímico utilizando eletrodo de partícula magnética proveniente de escoria de aço para tratamento de águas residuais de campos petrolíferos (Z. Wang et al., 2018). Essas combinações também são importantes no âmbito dos tratamentos de efluentes contendo fármacos, pois técnicas convencionais frequentemente não são suficientes na eliminação desses compostos (Deblonde et al., 2011; Fatta-Kassinos et al., 2011).

Verlicchi e colaboradores (2015) apresentaram um estudo de revisão com investigações publicadas em diversos países entre 1995 e 2015, que avaliaram a eficácia de diferentes tipos de tratamento para efluentes hospitalares contendo compostos farmacêuticos e contaminantes convencionais. As tecnologias mais investigadas são os biorreatores de membranas de ultrafiltração no tratamento secundário, e a ozonização e processos utilizando carvão ativado (granulado e pó) no tratamento terciário. Fenton e foto-Fenton vêm sendo estudados para atuar em tratamentos primários com a finalidade de melhorar a biodegradação antes do tratamento biológico, e em tratamentos terciários, reduzindo ocorrência de micro contaminantes e atuando na degradação de matéria orgânica.

As pesquisas acerca de tratamentos eficazes para remoção de antibióticos são de extrema importância para a evolução do tratamento de efluentes hospitalares e domésticos. As técnicas de adsorção e processo oxidativos avançados são as mais relevantes, por apresentarem resultados significativos (Arslan-Alaton et al., 2020; Y. Chen et al., 2017; de Sousa et al., 2018; Du et al., 2016; Ghauch et al., 2009; Hiller et al., 2019; Pérez et al., 2015; Xia et al., 2020).

2.5. Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa no qual um ou mais componentes de uma fase fluida migram para a superfície de um sólido adsorvente (McCabe et al., 1993). Os componentes são denominados solutos enquanto estão na fase fluida e adsorvatos quando estão no seu estado adsorvido. Além do sistema sólido-líquido, a adsorção pode ocorrer em interfaces líquido-líquido, gás-líquido e gás-sólido (Foust, 1982; Perry et al., 1997). A adsorção pode ocorrer através de ligações químicas, quimissorção ou de interação eletrostática, fisissorção.

Diversas variáveis são limitantes para o processo de adsorção de um determinado composto em um sólido adsorvente. Entre os mais consideráveis estão a solubilidade do soluto, o pH do meio, a temperatura, o tempo de contato e a quantidade de sólido adsorvente.

Os sólidos adsorventes são materiais porosos de origem sintética ou natural e suas características, como área e carga superficial, tamanho de poros e distribuição granulométrica, influenciam na adsorção. Por exemplo, quanto maior a superfície de contato do adsorvente, maior a quantidade de sítios ativos disponíveis para adsorver o poluente. Os sólidos adsorventes mais comumente utilizados são zeólitas, carvão ativado, alumina e sílicas mesoporosas (Foust, 1982).

A técnica apresenta vantagens como facilidade de operação, ausência de formação de lodo, concentração dos poluentes em um volume reduzido, alto grau de purificação e pode ser realizada em grande escala (Patiño et al., 2015; Zhang et al., 2016). Como desvantagens podem ser apontados o alto custo operacional e o descarte do sólido adsorvente após a saturação.

A adsorção é uma técnica amplamente utilizada para a remoção de diversos contaminantes, entre eles, fármacos (Habibi et al., 2018), herbicidas (Wei et al., 2018), corantes (Zhou et al., 2016), metais pesados (Zhang et al., 2020) e fenóis (Aktas and Çeçen, 2010). Estudos da remoção de ampicilina por adsorção em efluentes aquosos através de diferentes adsorventes, como carvão ativado, bentonita, alumina e sílica, apresentaram resultados promissores (Del Vecchio et al., 2019; Nairi et al., 2017; Peterson et al., 2010a; Rahardjo et al., 2011; Weng et al., 2018).

2.5.1. Cinética

Um parâmetro importante a ser avaliado é a cinética de adsorção, que indica a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo. Dessa forma, fornece o tempo de contato necessário entre adsorvente e adsorvato para que o equilíbrio do processo seja estabelecido. Conforme Nascimento e colaboradores (2014), a cinética pode ser conduzida pelas seguintes etapas:

- a) Transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula de adsorvente, através da camada de fluido que envolve a partícula;
- b) Difusão das moléculas de soluto no fluido para o interior dos poros;

c) Difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

O início da adsorção costuma apresentar alta taxa de transferência de massa, possivelmente em decorrência da grande disponibilidade de sítios ativos. Após o estágio inicial, forças de caráter repulsivo passam a atuar entre o soluto e o adsorvente; dessa maneira, a adsorção ocorre de forma mais lenta frente ao início, por conta da diminuição da disponibilidade de sítios ativos. Conforme a superfície do sólido atinge a saturação, a taxa de adsorção é limitada pela velocidade de transferência de massa do adsorvato até os sítios ativos presentes no interior do adsorvente (Pouretedal and Sadegh, 2014).

Então, a última etapa é caracterizada pelo atingimento do equilíbrio e é a etapa rápida, não influenciando na taxa global de adsorção. Diante disso, uma vez que a taxa global é controlada pela etapa mais lenta, tanto a difusão no filme líquido quanto a difusão que ocorre dentro dos poros podem influenciar de forma significativa.

O estudo da cinética possibilita estimar o mecanismo que rege o processo da adsorção. Entre os modelos cinéticos mais utilizados estão os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, os quais foram utilizados nesse estudo.

Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem (PPO) assume que a taxa de adsorção é proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida em um dado momento e a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio, conforme mostrado na Equação 1.

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Onde: k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e Q_e e Q_t são as quantidades de soluto adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente.

Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem (PSO), mostrado na Equação 2, é fundamentado na capacidade de adsorção do sólido. Tem por premissa a adsorção como reação química, ou seja, a ocorrência de quimissorção.

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (2)$$

Onde: k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem e Q_e e Q_t são as quantidades de soluto adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t .

2.5.2. Carvão ativado

O processo de adsorção em materiais carbonáceos é limitado por fatores que afetam a capacidade adsortiva do sólido, como a concentração, o tipo de grupo funcional e sua localização e distribuição na superfície, a distribuição do tamanho dos poros e a conectividade dos poros (Liu et al., 2017).

A estrutura do carvão ativado consiste em um empilhamento de microcristalitos elementares com orientação randômica e pode ser alterada por métodos de ativação a fim de melhorar substancialmente o potencial adsortivo da superfície (Bhatnagar et al., 2013). A ativação pode ser física, um processo térmico, ou química, com o uso de ácidos e bases.

O carvão ativado tem provado ser um adsorvente eficaz na remoção de uma ampla variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos em meios aquosos. É extensamente utilizado devido à sua área de superfície alta, que pode variar de 500 a 1500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, microporosidade bem desenvolvida e amplo espectro de grupos funcionais na superfície (Rivera-utrilla et al., 2011). Pode ser obtido a partir de ossos, materiais lignocelulósicos, sementes e cascas, polímeros sintéticos, entre outros.

2.5.3. Regeneração

O carvão ativado (CA) é um adsorvente usado extensamente nos processos de adsorção relacionados à remoção de poluentes em fase aquosa, porém sua aplicação é limitada pelos altos custos e pelas questões ambientais relacionadas ao descarte após a saturação. O objetivo principal da regeneração consiste em remover os poluentes adsorvidos, a fim de recuperar, ao máximo, a capacidade de adsorção do CA original.

A regeneração pode ser realizada a partir de duas vertentes distintas, sendo elas, (a) baseada na dessorção dos compostos adsorvidos no CA, onde ocorre o transporte de massa de uma fase (superfície do CA) para outra e (b) baseada na decomposição dos poluentes adsorvidos no CA envolvendo reações de degradação, em solução ou diretamente na superfície do CA, com possibilidade da completa mineralização dos poluentes.

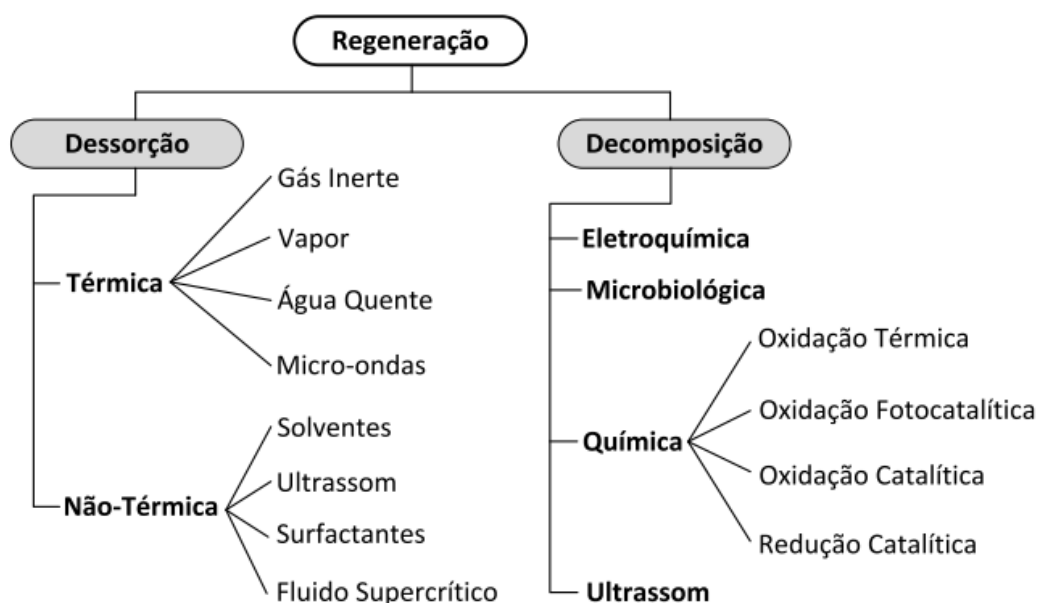
Os métodos de regeneração por dessorção podem ser aplicados em CA saturados com compostos orgânicos ou inorgânicos e estão divididos em dois grupos: regeneração térmica e não-térmica. A aplicação da regeneração por dessorção está relacionada com a facilidade e a rapidez do processo, além da alta eficiência de recuperação da capacidade de adsorção do CA e/ou recuperação de compostos de interesse (Zanella et al., 2014). Porém, envolvem a geração de efluente com altas concentrações de compostos dessorvidos, trazendo a necessidade de tratamento posterior. Assim, em aplicações que envolvam compostos perigosos ou que possam ser oxidados esta não é uma tecnologia interessante.

Por sua vez, os métodos de regeneração por decomposição são aplicados para CA saturados com compostos orgânicos ou inorgânicos oxidáveis. O intuito da regeneração por decomposição é transformar os contaminantes adsorvidos em subprodutos menos tóxicos ou degradá-los completamente, a fim de restabelecer a capacidade adsorviva e aumentar a vida útil do CA. Eles estão divididos em quatro grupos: regeneração eletroquímica, microbiológica, química

e por ultrassom (Hussain et al., 2013; Lu et al., 2011; Trelu et al., 2018; Yao, 2016).

A Figura 5 apresenta as principais técnicas para regeneração de CA utilizados em processos de adsorção.

Figura 5. Principais técnicas para regeneração de carvão ativado.



Fonte: Zanella, 2014.

Entre as técnicas de regeneração, a decomposição química se destaca pois, além do reaproveitamento do sólido adsorvente, podem promover a mineralização completa das espécies adsorvidas ou a transformação de moléculas complexas em compostos mais simples, os quais geralmente são mais facilmente degradados.

A regeneração química pode ser realizada através de oxidação térmica, catalítica ou fotocatalítica e redução catalítica. O mecanismo da regeneração química compreende a transformação de contaminantes na superfície do CA ou próximo dela, por exemplo, em solução (Cabrera-Codony et al., 2015).

A oxidação catalítica pode ocorrer por dessorção do poluente seguida de oxidação na fase líquida, ou pela oxidação direta das espécies adsorvidas no

CA. Por exemplo, o carvão ativado saturado pode ser regenerado diretamente pelo processo denominado regeneração oxidativa úmida, que consiste na decomposição de H_2O_2 , promovida pelo CA, em radicais hidroxila, os quais atuam na degradação dos poluentes (Zanella et al., 2014).

Em síntese, espécies oxidantes podem ser geradas *in situ* como nos processos oxidativos avançados (POAs). São tecnologias que apresentam grande potencial na regeneração de CA saturado uma vez que POAs podem tratar matrizes com ampla variedade de compostos orgânicos, inclusive compostos perigosos, recalcitrantes e não-biodegradáveis (Ateia et al., 2018; He et al., 2017; Rosales et al., 2018; Trellu et al., 2018).

2.6. Processos oxidativos avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são aqueles que atuam na degradação de compostos através da geração de espécies altamente oxidantes, em especial, os radicais hidroxila ($HO\bullet$). O radical hidroxila, geralmente formado pela presença de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio e o ozônio, é uma espécie altamente reativa e atua na oxidação de compostos orgânicos de forma não seletiva (Wang and Wang, 2020). Entre os principais POAs se encontram a reação de Fenton, a ozonização e a fotocatalise.

As diversas técnicas dos POAs propõem a oxidação completa de diferentes tipos de poluentes orgânicos, transformando-os, principalmente, em H_2O , CO_2 e minerais (Verlicchi et al., 2015). De modo geral, pode ser utilizado uma combinação de agentes oxidantes, radiação (ultravioleta, luz negra, ultrassom) e catalisadores (íons metálicos ou foto-catalisadores) para aumentar a taxa de geração dos radicais (Ribeiro et al., 2015).

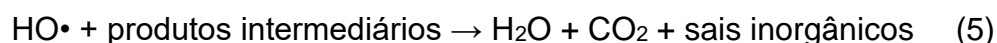
Devido ao seu alto poder de oxidação, como apresentado na Tabela 3, os POAs são processos de crescente interesse e podem ser empregados em combinação com técnicas biológicas e/ou como tratamento terciário do efluente.

Tabela 3. Potencial de oxidação para espécies reativas.

Espécies reativas	Potencial de Oxidação (eV)
Radical Hidroxila	2,7
Radical Sulfato	2,5 – 3,1
Radical Superóxido	2,4
Radical Nitrato	2,3 – 2,5
Radical Cloro	2,0
Radical Bicarbonato	1,7

Fonte: Adaptado de Wang; Wang, 2020

A grande instabilidade do radical hidroxila possibilita a degradação de diversos compostos tóxicos e recalcitrantes, em tempos relativamente curtos (Rivera-Utrilla et al., 2013). Devido à baixa seletividade deste radical, a degradação do composto se dá por uma sequência de reações, que se inicia pelo ataque do radical ao composto orgânico. A reação com o radical hidroxila pode ocorrer em três etapas: remoção do hidrogênio do substrato orgânico (Equação 3), reação do substrato orgânico e formação de intermediários de reação (Equação 4) e mineralização completa (Equação 5).



Os POAs são capazes de destruir completamente compostos recalcitrantes de efluentes ao invés de apenas transferi-los de fase, como ocorre nos processos de adsorção, por exemplo. Esta característica os torna uma técnica adequada para desintoxicar, desinfetar, descolorir, desodorizar e aumentar a biodegradabilidade de tais efluentes (Bacarim, 2007). Em

contrapartida, a principal desvantagem destes processos é formação de subprodutos, por vezes mais tóxicos frente à molécula original (Ioannou-Ttofa et al., 2019).

Um dos parâmetros a serem avaliados nos POAs é a eficiência de degradação, ou seja, a quebra das moléculas do composto de interesse no efluente (monitorada pela concentração deste em solução). Entretanto, também é de extrema importância avaliar a rota de degradação dos compostos envolvidos, pois a oxidação incompleta pode gerar outros produtos de reação – pela quebra da molécula orgânica em outras moléculas menores – chamadas de subprodutos ou produtos intermediários (Ribeiro et al., 2015). Estes intermediários de reação podem ser, em muitos casos, mais tóxicos que o poluente original, por serem moléculas de caráter mais instável. Dessa forma, a avaliação através de análises toxicológicas é essencial antes da implantação de uma técnica de POA em escala real.

Outro parâmetro importante é a eficiência de mineralização. Esta pode ser obtida através da medida da quantidade de matéria orgânica presente em uma amostra aquosa estimada pelo Carbono Orgânico Total (COT) do efluente tratado (Benedetti, 2012). Uma vez que a oxidação das moléculas de um composto pode gerar apenas gás carbônico, água e minerais, a mineralização deste é dita completa, ou seja, quando não há mais carga orgânica presente no efluente. Caso contrário, com uma mineralização parcial, ainda estão presentes subprodutos no efluente, provenientes da reação de oxidação incompleta.

Dessa maneira, a eficiência de um tratamento não se deve somente à degradação do composto de interesse, também é importante garantir que o efluente tratado tenha sua carga orgânica diminuída antes de ser lançado nos corpos hídricos. Diversos estudos referentes ao tratamento de efluentes contendo antibióticos através dos POAs vêm sendo realizados e demonstram que são eficazes na degradação e mineralização, devido a rápida taxa de reação e a forte capacidade de oxidação (Wang and Zhuan, 2020).

2.6.1. Fenton

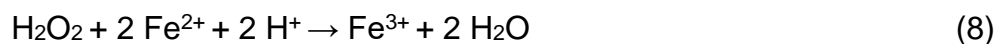
A reação de Fenton é caracterizada pela geração de radicais hidroxila mediante a decomposição de H_2O_2 catalisada por íons Fe^{2+} , em meio aquoso, conforme a Equação 6 (Blanco et al., 2012). Podem-se utilizar sistemas homogêneos e heterogêneos, com presença de radiação e/ou eletricidade.



Na ausência de substrato, o radical hidroxila promove a oxidação de uma segunda molécula de íon ferroso, caracterizando o final da reação, que pode ser vista na Equação 7.



Como essas reações ocorrem de forma concorrente, e com o intuito de impedir o fim precoce da reação, prótons podem ser adicionados para que haja formação de água, segundo a Equação 8.



Conforme pode ser visto na sequência de reações, para que o processo de Fenton seja efetivo é necessário que ocorra em um meio ácido (Wang et al., 2016). Ademais, o pH acima de 3 faz com que o íon férrico precipite na forma de hidróxido, surgindo a necessidade de filtração adicional ao processo.

As concentrações adequadas de peróxido de hidrogênio e ferro são importantes no processo Fenton, uma vez que o excesso ou a deficiência desses reagentes pode diminuir consideravelmente a eficiência do processo (Mirzaei et al., 2017). Ainda, o uso de concentrações adequadas de reagentes minimizará os custos de operação.

Normalmente, a taxa de degradação aumenta com o aumento da concentração dos reagentes Fenton. No entanto, quantidades excessivas de íons ferrosos passam a não mais influenciar na degradação, gerando um aumento na quantidade residual desses sais dificultando sua remoção de acordo

com os padrões de efluentes. Quanto ao peróxido de hidrogênio, quantidades não utilizadas durante o processo podem contribuir para o aumento da DQO do efluente, prejudicial ao ecossistema (Babuponnusami and Muthukumar, 2014).

Como principais desvantagens do processo Fenton estão a adição significativa de reagentes para alcançar o pH exigido, a necessidade de remoção do ferro residual e a geração de lodo. A fim de diminuir as desvantagens citadas e aumentar a efetividade da reação de Fenton diversos estudos vêm sendo realizados para otimizar o processo, com técnicas heterogêneas, introdução de elétrons adicionais, geração *in situ* de peróxido de hidrogênio, entre outros (Ganiyu et al., 2018; Zhang et al., 2019; Zhu et al., 2019).

Os estudos acerca do tratamento de ampicilina através de processos de Fenton homogêneo e heterogêneo demonstraram efetiva degradação do poluente e bons resultados de redução da carga orgânica.

Rozas e colaboradores (2010) estudaram a degradação da ampicilina através dos processos de Fenton e foto-Fenton, atingindo a degradação completa do composto em 10 e 2 minutos, respectivamente. A mineralização alcançada, em 60 minutos, foi de 20% no Fenton e de 50% no foto-Fenton.

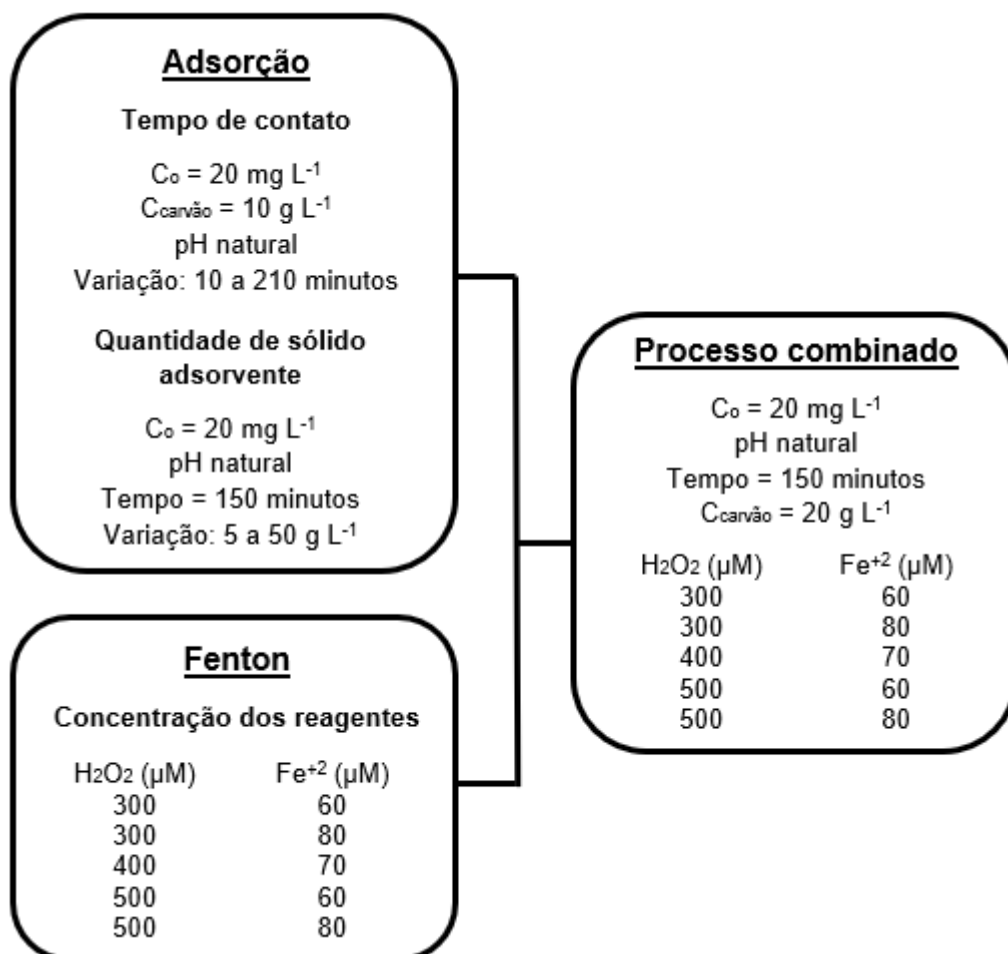
Elmolla e Chaudhuri (2009) avaliaram a degradação dos antibióticos amoxicilina, ampicilina e cloxacilina em solução aquosa por foto-Fenton e obtiveram, para os três antibióticos, completa degradação em até 2 minutos. Ainda, em 50 minutos, a demanda química de oxigênio e o carbono orgânico dissolvido foram reduzidos em 80,8% e 58,4%, respectivamente.

Vidal e colaboradores (2019) conduziram o estudo da degradação da ampicilina por processos eletroquímicos. Em 120 minutos de reação, a degradação de AMP atingiu 73% através do eletro-Fenton e 89% do foto-eletro-Fenton. Quanto à mineralização, durante esse tempo, os pesquisadores obtiveram 42% e 63% para as duas técnicas, respectivamente.

3. Metodologia

O presente capítulo é reservado para o detalhamento da metodologia empregada neste trabalho. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP), localizado no Departamento de Engenharia Química da UFRGS. A Figura 6 ilustra o esquema metodológico experimental das técnicas e condições aplicadas à remoção da ampicilina.

Figura 6. Esquema representando a metodologia utilizada no presente trabalho.



Conforme pode ser visto na Figura 6, a primeira etapa do presente estudo consistiu em ensaios de adsorção, para determinação do tempo de contato e da quantidade de sólidos adsorventes, e ensaios de Fenton, para determinação das quantidades dos reagentes peróxido de hidrogênio e íons ferrosos. Na segunda etapa foi realizada a combinação dos processos, variando também as concentrações dos reagentes para reação de Fenton e mantendo fixas as condições de adsorção, determinadas na primeira etapa.

3.1. *Materiais*

Ampicilina (>96%, Tabela 2), foi fornecida pela Sigma-Aldrich. As soluções “estoque” de 1000 mg L⁻¹ foram preparadas com água destilada e diluídas até 20 mg L⁻¹ para a realização dos experimentos.

O carvão ativado granulado utilizado foi do tipo comercial CAS7440-44-0, na fração granulométrica entre 1,4 e 2,36 mm, da marca Êxodo Científica.

Peróxido de hidrogênio (35%) e Sulfato de ferro hepta-hidratado (pureza 99%) foram fornecidos pela Dinâmica e Anidrol, respectivamente. Para ajustes de pH foram utilizadas soluções de H₂SO₄ (98%), da Anidrol e NaOH, da Synth.

3.2. *Caracterização do carvão ativado*

Previamente aos experimentos, o carvão ativado comercial foi peneirado a fim de se obter uma fração granulométrica entre 1,4 e 2,36 mm. Frações de 300 g de carvão foram lavadas com água corrente, até o ponto desta se tornar límpida. Para cada fração foram utilizados 6 litros de água da torneira e 1,5 litros de água destilada. Para minimizar o impacto ambiental, os primeiros 3 litros empregados em cada fração eram reaproveitados dos últimos 3 litros de água utilizados com a fração anterior. Por fim, deixou-se secar o carvão à temperatura ambiente.

3.2.1. *Análise de área superficial BET*

A análise de área superficial e tamanho de poros do carvão ativado foi realizada na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da

UFRGS. O equipamento utilizado foi um analisador de tamanho de poros e área, modelo NOVA 4200e, marca Quantachrome. A área específica das amostras foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). O tamanho médio de poros foi determinado pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

3.2.2. *Densidade aparente*

A densidade aparente (d_a) foi determinada através da norma ASTM D2854-96 (2004). Utilizou-se uma proveta graduada de 50 mL, a qual foi pesada. Após, foi colocado o carvão ativado na proveta até atingir o volume total e pesou-se novamente. A diferença de massa entre as duas pesagens corresponde à massa do carvão relativa ao volume de 50 mL. Assim, a densidade aparente pode ser calculada através da Equação 9.

$$d_a = \frac{\text{massa do carvão}}{\text{volume ocupado pelo carvão}} \quad (9)$$

3.2.3. *Ponto de carga zero*

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH, uma vez que identifica o pH no qual a sua superfície se encontra neutra. Para tal caracterização foi realizado o “experimento dos 11 pontos” proposto por Regalbuto e Robles (2004).

O procedimento experimental consistiu na adição de 0,5 g do carvão ativado em 100 mL de água em diferentes valores de pH, anteriormente ajustados: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Após 24h, sob agitação, o pH foi medido novamente. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A partir da relação entre o pH final e o pH inicial, o ponto de carga zero corresponde ao valor de pH final que se mantém constante independente do pH inicial. O pH_{PCZ} foi obtido através da média dos pontos que não apresentaram variação significativa.

3.3. Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em duas etapas, sendo elas:

1) Ensaio para determinação do tempo de contato, utilizando solução de AMP em pH natural, concentração de carvão ativado de 10 g L^{-1} e tempos de 10, 15, 30, 50, 60, 75, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos;

2) Ensaio para determinação de massa de carvão ativado, utilizando solução de AMP em pH natural, durante o tempo definido na etapa anterior, variando a massa do CA em concentrações de 10, 15, 20, 30 e 50 g L^{-1} .

O resumo dos experimentos de adsorção é apresentado na Figura 7.

Figura 7. Etapas dos experimentos de adsorção de ampicilina em carvão ativado.

Etapa 1: tempo de contato	Etapa 2: massa de carvão ativado
<ul style="list-style-type: none"> • $C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$ • $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ <ul style="list-style-type: none"> • pH natural • Variação: 10 a 210 minutos 	<ul style="list-style-type: none"> • $C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$ <ul style="list-style-type: none"> • pH natural • Tempo = 150 minutos • Variação: 5 a 50 g L^{-1}

Em cada ensaio de adsorção, utilizaram-se 100 mL de solução de AMP (20 mg L^{-1}), à temperatura ambiente, em frasco Schott de 250 mL. Os experimentos foram realizados em duplicata no agitador de Wagner (modelo MA160, marca Marconi) na frequência de $28 (\pm 2) \text{ rpm}$, conforme mostra a Figura 8.

Figura 8. Agitador de Wagner utilizado para os experimentos de adsorção.



Os resultados foram apresentados em termos de remoção percentual de AMP da solução, segundo a Equação 10.

$$\text{Remoção (\%)} = \left(1 - \frac{C_f}{C_o}\right) \times 100 \quad (10)$$

Onde C_o é a concentração inicial e C_f a concentração final de ampicilina.

A cinética de adsorção foi investigada utilizando os resultados experimentais obtidos na etapa 1. A partir da quantidade adsorvida (q_t) em função do tempo, a cinética foi avaliada segundo os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. Foram realizados ajustes não lineares no Software Microsoft Excel.

3.4. *Reação de Fenton*

Para os ensaios de reação Fenton foram utilizados 500 mL da solução de ampicilina (20 mg L^{-1}) em frasco Schott de 500 mL. Ajustou-se o pH em 3 para que não houvesse precipitação dos íons de ferro na solução. Uma quantidade pré-determinada de sulfato ferroso foi pesada e adicionada a solução, sob agitação magnética (agitador magnético Warmnest).

Foi recolhida uma alíquota de 10 mL, sendo esta considerada a de tempo zero. O início da reação ocorreu quando adicionado o peróxido de hidrogênio. Nesse instante iniciou-se a contagem do tempo utilizando um cronômetro. Ao

final de 1 hora foram retiradas alíquotas e o pH ajustado para 11, a fim de cessar a reação. Todas as alíquotas retiradas da solução foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 μm e enviadas para análise.

Os experimentos foram realizados em duplicata e as variáveis estudadas foram as concentrações de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos que são apresentadas na Tabela 4. As quantidades avaliadas foram definidas com base no estudo de Rozas e colaboradores (2010).

Tabela 4. Concentrações utilizadas de H_2O_2 e íons ferro II na reação de Fenton.

H_2O_2 (μM)	Fe^{+2} (μM)
300	60
300	80
400	70
500	60
500	80

3.5. *Processo combinado*

O processo combinado é composto por um ensaio de adsorção, nas melhores condições encontradas no item 3.3., seguido da reação de Fenton, realizada nas concentrações especificadas na Tabela 4.

Utilizou-se 500 mL de AMP (20 mg L^{-1}) no sistema formado por um frasco Schott de 500 mL e uma barra de vidro, impedindo o surgimento de vórtice e garantindo a homogeneidade, sob agitação (agitador magnético marca Warmnest), conforme a Figura 9.

Figura 9. Sistema utilizado nos experimentos do processo combinado.



Primeiramente, foi realizada a adsorção e, ao fim desta, manteve-se o carvão ativado em solução. Foi ajustada em pH 3 e os reagentes Fenton foram adicionados, com tempo de reação de 1 hora. Para finalizar a reação ajustou-se o pH da solução em 11, com hidróxido de sódio.

Tanto para os experimentos da reação Fenton quanto para o processo combinado, as análises basearam-se no decaimento da concentração de AMP em solução, através de análise de HPLC e calculado pela Equação 10, e na eficiência de mineralização, Equação 11, medido pelo carbono orgânico total (COT).

Amostras foram coletadas nos tempos 150, 151, 153, 155, 160, 165, 180 e 210 minutos para avaliar a degradação e nos tempos 150, 155, 165, 180 e 210 minutos para avaliar a mineralização. Esses tempos são referentes a todo o processo combinado, sendo ele adsorção e Fenton. As amostras foram filtradas com membranas de acetato de celulose 0,45 μ m. Alíquotas suficientes para cada análise foram retiradas de modo que o volume cumulativo retirado ao longo da reação não ultrapassasse 10% do volume total. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

$$\text{Eficiência de Mineralização (\%)} = \left(1 - \frac{COT_f}{COT_o}\right) \times 100 \quad (11)$$

Onde COT_o e COT_f são os valores de COT de AMP inicial e final, respectivamente.

3.6. Regeneração do CA através da reação Fenton

Após o processo combinado, o carvão ativado foi filtrado e deixado secar a temperatura ambiente por cerca de 20 horas. Para verificar se o processo Fenton, além de degradar e mineralizar o poluente, promovia a regeneração do CA, um novo ensaio de adsorção foi realizado após o processo combinado nas condições do item 3.3.

Utilizou-se 100 mL de solução de AMP (20 mg L^{-1}) em Erlenmeyer de 250 mL e os experimentos foram conduzidos em duplicado no shaker agitado (marca New Lab) a 20°C , como pode ser visto na Figura 10. Dessa maneira, a eficiência de regeneração (E. R.) é dada através da Equação 12.

$$\text{Eficiência de Regeneração (\%)} = \frac{R_r}{R_o} \times 100 \quad (12)$$

Onde R_o e R_r são as remoções de AMP antes e após a regeneração do carvão ativado.

Figura 10. Shaker refrigerado utilizado nos experimentos de regeneração



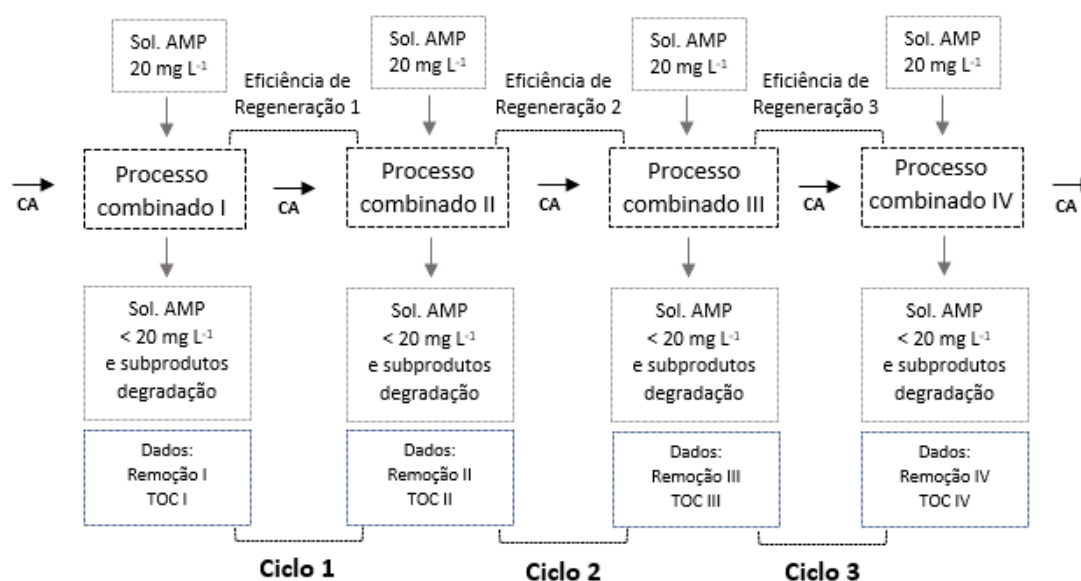
3.7. Ciclos de processo combinado

A fim de estimar a viabilidade de uso prolongado do CA, ciclos do processo combinado foram realizados, com a condição referente às quantidades dos reagentes Fenton que atingiu maior mineralização. Os ciclos consistiram em repetidos processos combinados, realizados com o mesmo carvão ativado e nova solução de AMP (20 mg L^{-1}), no sistema descrito em 3.5.

Após o processo combinado, primeiramente, filtrou-se a solução para separação do carvão ativado, evitando os resíduos de ferro oriundos da reação Fenton no sólido. Na sequência, ajustou-se o pH da solução para 11, que resulta na precipitação dos íons ferro na forma de hidróxidos, e uma nova filtração foi realizada para separar o precipitado de hidróxidos da solução, promovendo o descarte correto de ambas as fases. Por fim, o CA foi seco à temperatura ambiente por cerca de 20 horas.

No presente trabalho, foram realizados 3 ciclos, sendo que um ciclo é composto por dois processos combinados. Os experimentos foram conduzidos em duplicata e avaliou-se o COT ao fim de cada processo combinado, e a eficiência de regeneração (através da remoção de AMP na etapa de adsorção) entre eles, como mostra a Figura 11.

Figura 11. Diagrama esquemático de um ciclo do processo combinado



3.8. Determinação analítica

3.8.1. Espectroscopia UV-Vis

Para os ensaios de adsorção, a concentração de AMP foi medida por espectrofotômetro UV-Visível (Thermo Scientific, modelo Genesis 10S UV-VS), no comprimento de onda de 204 nm, utilizando-se cubetas de quartzo. As análises foram realizadas no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP), pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.8.2. Cromatografia Líquida de alta eficiência (HPLC)

Para os experimentos de Fenton e dos processos combinados, a AMP foi quantificada por cromatografia líquida de alta eficiência (Agilent modelo 1200 Infinity Series), por eluição isocrática, na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

Para tal, utilizou-se como fase estacionária a coluna C18 (marca Perkin Elmer) com diâmetro de partícula igual a 5 μm e dimensões iguais a 250 x 4,6 mm. As condições empregadas foram baseadas no estudo de Glauch et al. (2009) e estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições empregadas em HPLC para quantificação de ampicilina em solução.

Composição da fase móvel	Fluxo (mL min ⁻¹)	Volume injetado (μL)	λ detecção (nm)	Temperatura (°C)
Água ultrapura (70%) Metanol (30%)	0,8	50	204	30

Foi relacionada a área (mAU) fornecida pelo cromatograma e a concentração (mg L⁻¹) da amostra através de uma curva de calibração, com soluções de diferentes concentrações de AMP.

3.8.3. Carbono Orgânico Total (COT)

Além do decaimento da concentração de AMP, foi estudada a mineralização decorrente da reação de Fenton. A taxa de mineralização foi

avaliada através do Carbono Orgânico Total, que corresponde à diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico presentes na amostra.

A análise foi realizada em um analisador de carbono da marca Shimadzu (modelo TOC-VCSH). No equipamento, as amostras são oxidadas por combustão catalítica e a detecção é realizada através de infravermelho não dispersivo. Ar sintético ultrapuro na temperatura de 680°C é utilizado como gás de arraste. A concentração de COT é expressa em miligrama de carbono orgânico por litro (mg C L⁻¹).

3.9. *Testes estatísticos*

Os experimentos foram realizados em duplicata e o desvio padrão amostral calculado pelo software Microsoft Excel. A comparação estatística entre os resultados das duplicatas foi analisada a partir do teste de variância (ANOVA) fator único e teste F, também pelo software Microsoft Excel. Foi considerado nível de confiança de 95%, correspondente à significância (α) de 0,05.

3.10. *Gestão de resíduos*

Neste trabalho, os resíduos foram recolhidos, tratados e dispostos pelo Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos da UFRGS – CGTRQ. Os efluentes líquidos foram acondicionados em bombonas plásticas identificadas. A solução mãe foi preparada em quantidade previamente calculada para atender o número de experimentos necessários a fim de se evitar o descarte de solução de AMP sem uso. Os resíduos de carvão ativado, filtros de papel e membranas foram identificados e descartados em embalagens plásticas adequadas para resíduos sólidos.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos nos experimentos realizados no presente trabalho. Será abordado uma breve caracterização do carvão ativado e discutida a influência das condições na adsorção, em termos da remoção percentual da ampicilina em solução. Na sequência, as quantidades de peróxido de hidrogênio e íons ferro, na reação de Fenton, serão avaliadas conforme a degradação e mineralização da ampicilina e são apresentados dados de regeneração do carvão ativado após o processo combinado. Por fim, serão analisados os ciclos do processo combinado.

4.1. Caracterização do carvão ativado

A caracterização do sólido adsorvente é importante para a compreensão do processo de adsorção. Neste trabalho avaliaram-se a área superficial, o tamanho de poros, a densidade aparente e o ponto de carga zero do carvão ativado utilizado.

4.1.1. Análise de área superficial BET e densidade aparente

A análise das propriedades texturais do adsorvente foi realizada com a finalidade de determinar a área superficial e o tamanho médio de poros do carvão ativado. A faixa granulométrica selecionada para o presente trabalho foi de 1,4 e 2,36 mm. Optou-se por utilizar uma ampla faixa buscando o uso consciente do CA, uma vez que este é comercializado sem faixa granulométrica definida, e evitando o descarte desnecessário de sólido.

Os resultados das análises de área superficial BET e densidade aparente encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Propriedades do carvão ativado

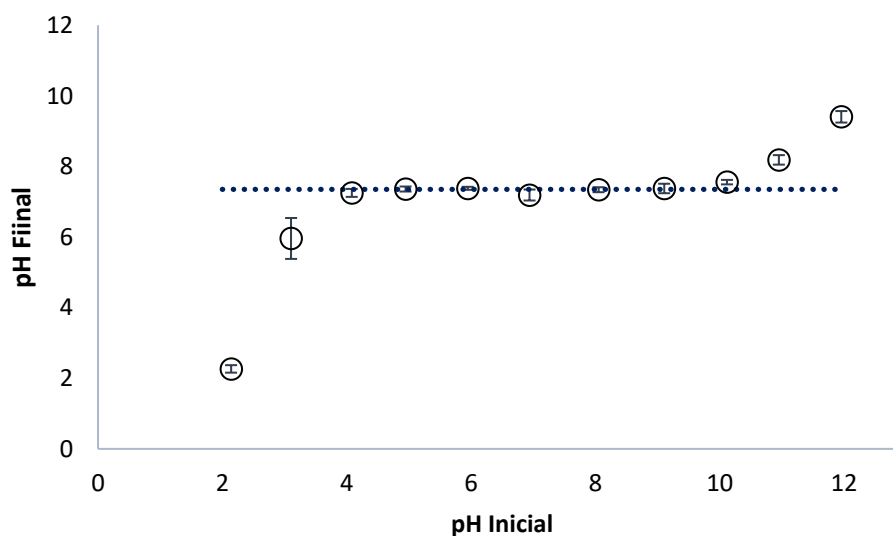
Área superficial	Tamanho de poros	Densidade aparente
444,2 m ² g ⁻¹	19,2 Å	0,60 g mL ⁻¹

Embora o valor da área superficial seja relativamente baixo, ele se encontra de acordo com outros estudos reportados na literatura, como de Nairi e colaboradores (2017) e Wei e colaboradores (2018), cujos sólidos absorventes utilizados possuíam áreas superficiais próximas a 400 m² g⁻¹.

4.1.2. Potencial de carga zero

O ponto de carga zero (pH_{PZC}) do carvão ativado é de 7,35, como pode ser observado na Figura 12. Em valores próximos a esse, o pH da solução aquosa contendo apenas o CA se manteve constante, independente do pH inicial.

Figura 12. Relação entre o pH inicial e o pH final de uma solução aquosa contendo carvão ativado



O ponto de carga zero é o valor de pH no qual a superfície do carvão ativado apresenta carga neutra. Em pH mais básico, em relação ao ponto de

carga zero, o carvão ativado estará carregado negativamente, da mesma forma que, em pH mais ácido, a superfície estará carregada positivamente.

Os experimentos de adsorção foram realizados em pH natural, próximo a 5,5 no qual a superfície do carvão está carregada positivamente. A ampicilina é uma molécula anfotérica que apresenta duas constantes de dissociação ($pK_{a1} = 2,5$ e $pK_{a2} = 7,1$) e, entre essa faixa, a molécula encontra-se na forma neutra *zwitterion*, na qual a amina primária está protonada (carga positiva) e a carboxila está desprotonada (carga negativa). Dessa maneira, a adsorção pode ocorrer por atração eletrostática entre a superfície do CA, positiva, e a carboxila, negativa (Peterson et al., 2010b).

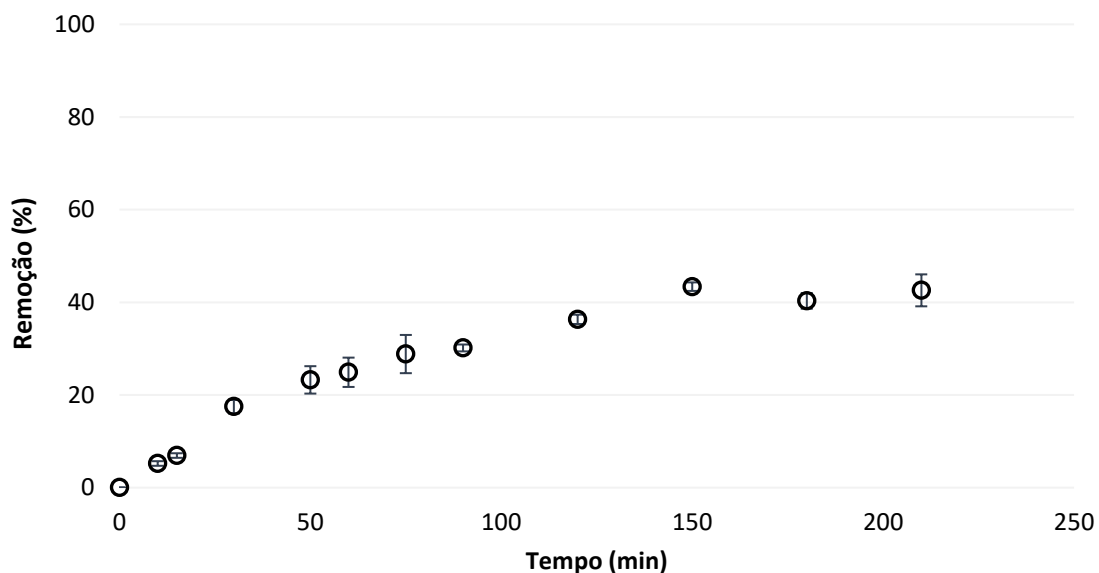
4.2. *Ensaio de adsorção*

Os experimentos da adsorção foram realizados em duas etapas, avaliando a influência do tempo de contato e a massa de carvão ativado utilizada, em termos de remoção percentual de ampicilina e quantidade adsorvida.

4.2.1. *Efeito do tempo de contato na adsorção*

A fim de avaliar a influência do tempo de contato na adsorção de AMP em carvão ativado, o percentual de remoção foi calculado para cada instante de tempo, como pode ser visto na Figura 13.

Figura 13. Influência do tempo de contato na adsorção de ampicilina ($C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).



Conforme mostra a Figura 13 é possível observar que até os 150 minutos do processo a remoção de AMP aumenta gradualmente e, então, atinge o equilíbrio de adsorção na superfície do carvão ativado. O equilíbrio é estabelecido quando não há mais transferência de massa ocorrendo entre a fase aquosa e a fase adsorvida no sólido.

Através de teste estatístico ANOVA realizado entre os pontos experimentais dos tempos de 150, 180 e 210 minutos, foi possível afirmar que não há diferença significativa no percentual de remoção da ampicilina após 150 minutos. Dessa maneira, nas condições estudadas, atingiu-se um percentual de remoção no equilíbrio de aproximadamente 43% em 150 minutos, que corresponde a capacidade máxima de adsorção de $0,82 \text{ mg g}^{-1}$.

Del Vecchio e colaboradores (2019) avaliaram o efeito do tempo de adsorção de uma solução contendo 20 mg L^{-1} de ampicilina em carvão ativado comercial, em condições semelhantes a do presente trabalho, e obtiveram 73% de remoção em 150 min de contato, equivalente a uma capacidade máxima de adsorção de $2,8 \text{ mg g}^{-1}$. As diferenças entre as características de área superficial e tamanho de poros dos carvões ativados pode ser um fator importante para

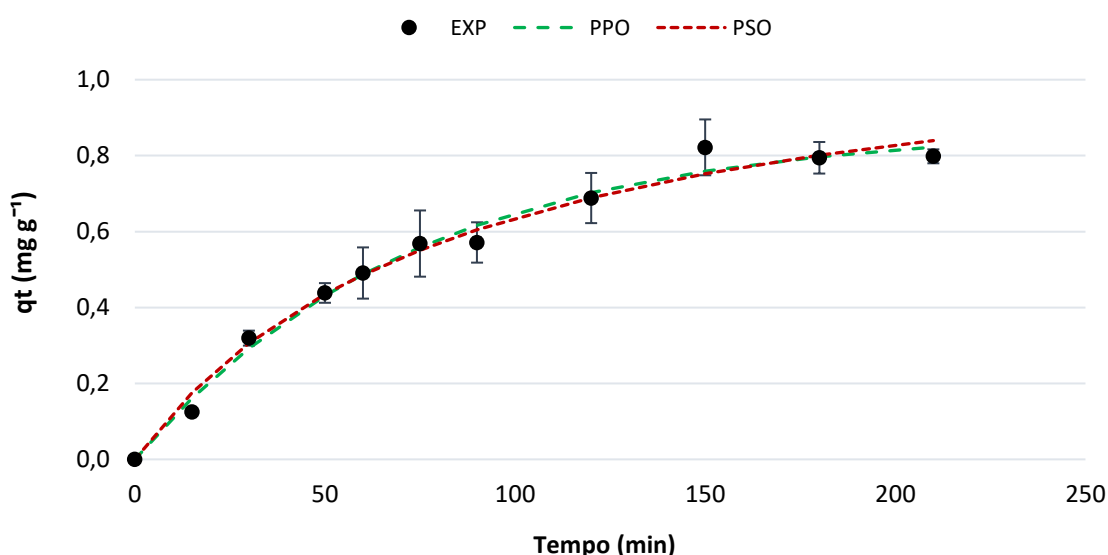
explicar a diferença nos percentuais de remoção obtidos. No estudo de Del Vecchio e colaboradores a área superficial e o tamanho de poros do carvão ativado eram de $543,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $32,2 \text{ \AA}$, respectivamente, ou seja, valores maiores em comparação aos utilizados neste estudo.

4.2.2. Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é essencial para o entendimento do mecanismo principal que rege a transferência de massa no processo. Neste trabalho, dois entre os principais modelos cinéticos foram selecionados para ajuste aos dados experimentais: a cinética de pseudoprimeira ordem e a de pseudosegunda ordem.

A Figura 14 apresenta as quantidades adsorvidas de ampicilina no carvão ativado granulado em função do tempo de contato. Os modelos cinéticos de pseudoprimeira (PPO – Equação 1) e pseudosegunda (PSO – Equação 2) ordem foram ajustados através de ajuste não linear.

Figura 14. Quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção de ampicilina e ajuste dos modelos PPO e PSO aos dados experimentais ($C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ e pH natural).



O modelo de pseudo-primeira ordem representou com maior precisão o comportamento experimental da quantidade adsorvida de ampicilina pelo carvão

ativado, quando comparado ao modelo de pseudo-segunda ordem. Os parâmetros de ajuste podem ser visualizados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros de ajuste dos modelos PPO e PSO aos dados experimentais da cinética de adsorção da ampicilina em carvão ativado.

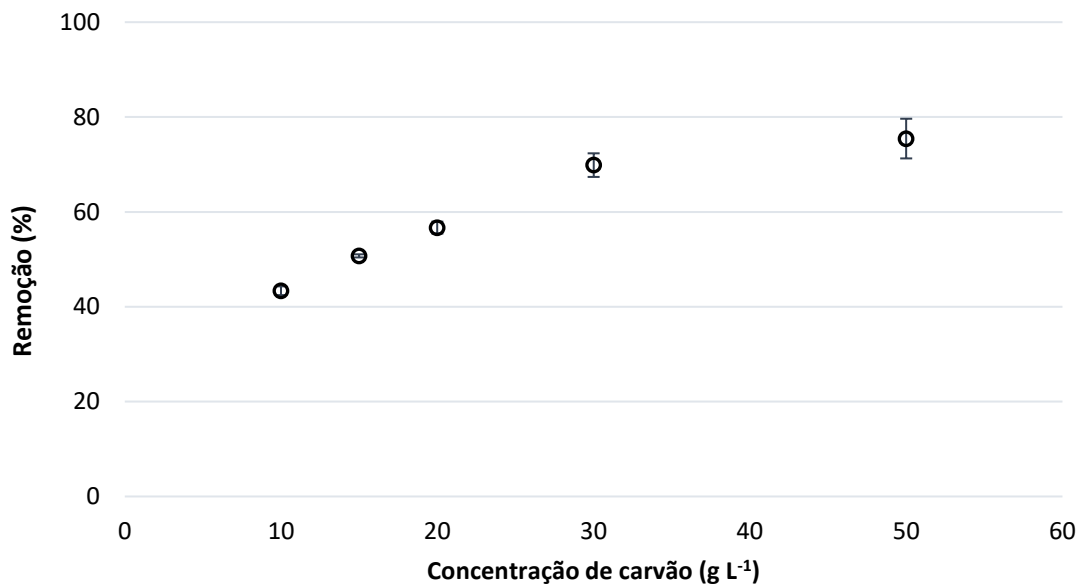
Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
Q_e	0,87	mg g ⁻¹	Q_e	1,18	mg g ⁻¹
k₁	0,01	min ⁻¹	k₂	0,02	g/(mg ⁻¹ min ⁻¹)
R²	0,99		R²	0,98	

Resultados semelhantes foram reportados na literatura na adsorção de fármacos em carvão ativado. No estudo de Flores-Cano e colaboradores (2016), que analisaram a adsorção de metronidazol, dimetridazol e diatrizoato em carvões ativados preparados a partir de resíduos de café e cascas de amêndoas, os dados experimentais foram melhor descritos através da cinética de pseudo-primeira ordem. Varga e colaboradores (2019) avaliaram a adsorção de diclofenaco, naproxeno e carbamazepina de matrizes aquosas em carvão ativado granulado comercial e para todos os fármacos utilizados no estudo o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

4.2.3. Efeito da massa de carvão ativado na adsorção

A influência da concentração de adsorvente na adsorção de AMP foi avaliada variando-se a quantidade de carvão presente em solução. Conforme apresenta a Figura 15, a remoção de AMP aumenta quando se adiciona mais sólido adsorvente ao meio.

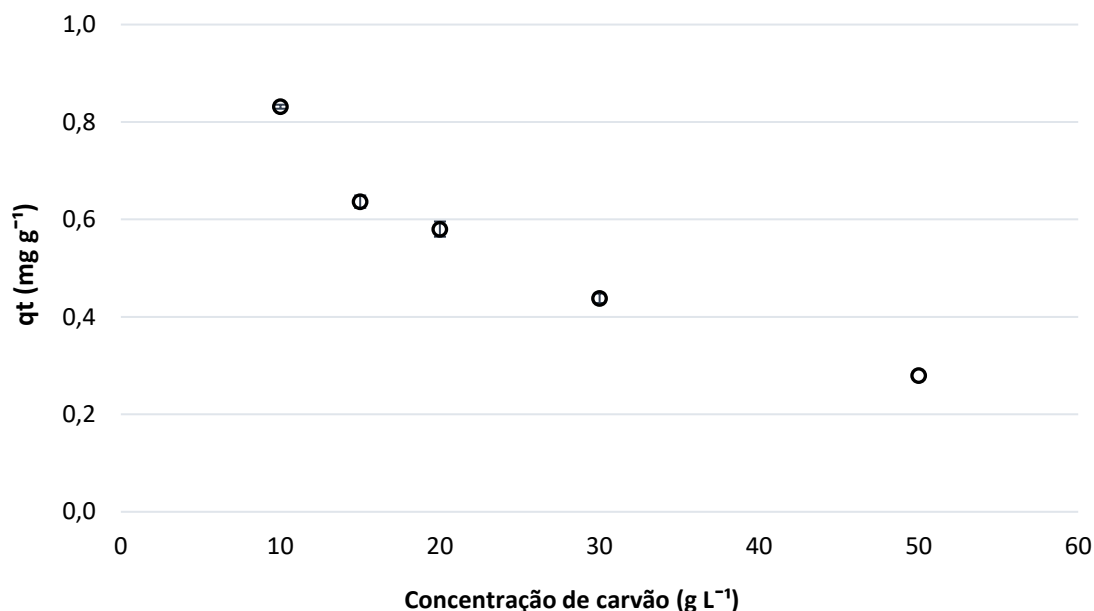
Figura 15. Influência da massa de carvão ativado na adsorção de ampicilina ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 150 \text{ minutos}$ e pH natural).



Esse comportamento pode ser relacionado ao aumento na área superficial e maior disponibilidade de sítios ativos para que a adsorção ocorra, uma vez que a proporção dos sítios ativos aumenta em relação à concentração de adsorvato, que é constante (Oladipo and Gazi, 2015; Zanella, 2012). Nas condições estudadas, a remoção máxima de AMP, correspondente a 75,5%, foi atingida com a concentração de carvão de 50 g L^{-1} .

A capacidade de adsorção, no entanto, mostra uma tendência oposta, por conta da diminuição na área superficial total disponível para adsorção. A Figura 16 apresenta os resultados do mesmo ensaio em termos de quantidade adsorvida em relação a quantidade de carvão ativado.

Figura 16. Quantidade adsorvida pela quantidade de carvão ativado na adsorção de ampicilina ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 150 \text{ minutos}$ e pH natural).



Conforme pode ser visto na Figura 16, na concentração de carvão de 50 g L^{-1} , a quantidade adsorvida de fármaco de $0,28 \text{ mg g}^{-1}$ é considerada relativamente baixa, não sendo atrativa para o processo. Dessa maneira, ponderando o custo-benefício entre o percentual de remoção e a quantidade adsorvida, a quantidade escolhida para dosagem de sólido adsorvente foi de 20 g L^{-1} , que atingiu valores de remoção e quantidade adsorvidas consideráveis, de aproximadamente 57% e $0,58 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

4.3. Reação de Fenton

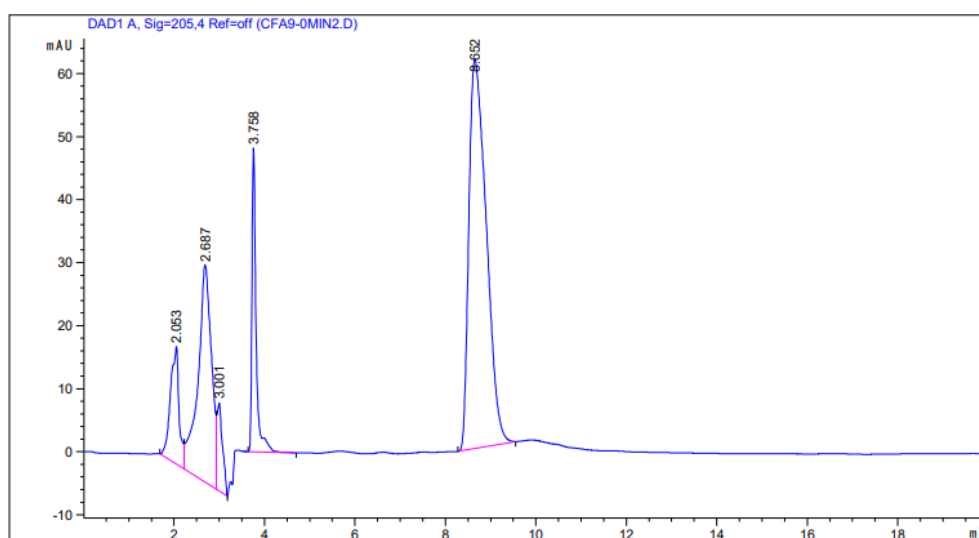
Os experimentos da reação de Fenton foram realizados em 5 combinações diferentes de H_2O_2 e Fe^{+2} , descritas na Tabela 4, em pH 3 durante 60 minutos.

Em todas as condições avaliadas, a degradação total da AMP foi atingida em até 1 minuto, enquanto a mineralização não ultrapassou 10%, ao fim do processo. Tais resultados são condizentes, uma vez que os POAs possibilitam uma rápida degradação de compostos orgânicos através devido à baixa seletividade do radical hidroxila (Zhang et al., 2019). Entretanto, apesar da rápida

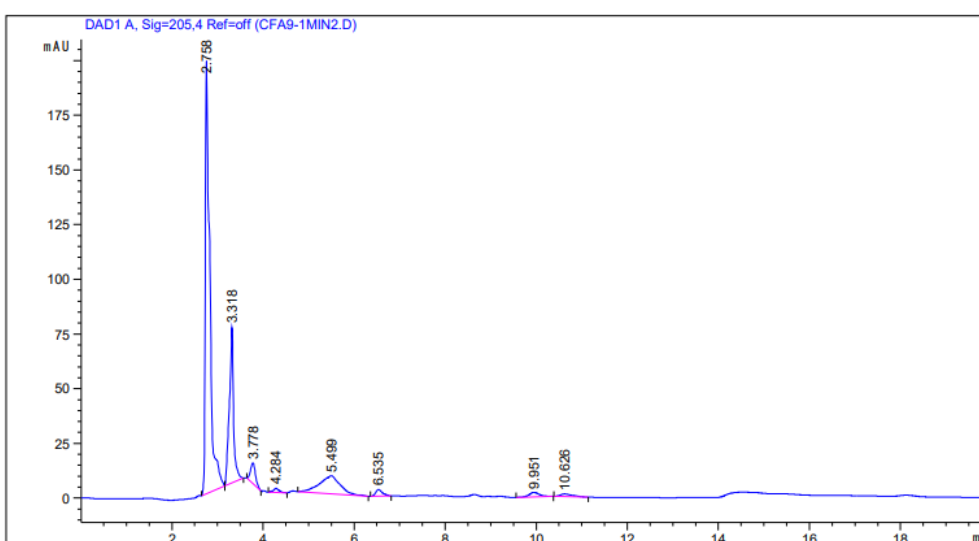
degradação, a mineralização é lenta em determinadas condições, devido a formação de intermediários de reação, como pode ser visto na Figura 17, que apresenta o cromatograma de HPLC de degradação da ampicilina no tempo 0 e 1 minuto de reação. O tempo de retenção da AMP é em torno de 8 minutos, e o espectro indica a ausência do composto após 1 minuto de reação. Este resultado aponta que a degradação dos compostos estudados é susceptível a gerar intermediários orgânicos persistentes que não são tão eficientemente oxidados.

Figura 17. Espectro de HPLC da degradação de AMP 20 mg L^{-1} no início (a) e após 1 minuto (b) da reação de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 500/80 \text{ } \mu\text{M}$).

(a)



(b)



A taxa de geração de radicais hidroxila está diretamente ligada ao poder oxidativo do processo. Desse modo, pode-se inferir que a quantidade de radicais hidroxila nas condições estudadas não foi eficiente na degradação dos subprodutos e, conseqüentemente, na mineralização da solução.

A fim de elevar a taxa de geração dos radicais pode-se utilizar combinações de agentes oxidantes, radiação (ultravioleta, luz negra, ultrassom) e catalisadores (íons metálicos ou fotocatalisadores) (Ribeiro et al., 2015). Em seu estudo, Rozas e colaboradores (2010) conseguiram diminuir o tempo de degradação e aumentar a porcentagem de mineralização da ampicilina adicionando irradiação às condições semelhantes de pH e concentrações de reagentes Fenton. Num tempo de reação de 60 minutos, obtiveram mineralização de 50% no processo de Foto-Fenton, em contrapartida de 20% no processo Fenton.

No presente estudo, foi avaliada a combinação do processo de adsorção e Fenton, visando obter altas porcentagens de mineralização.

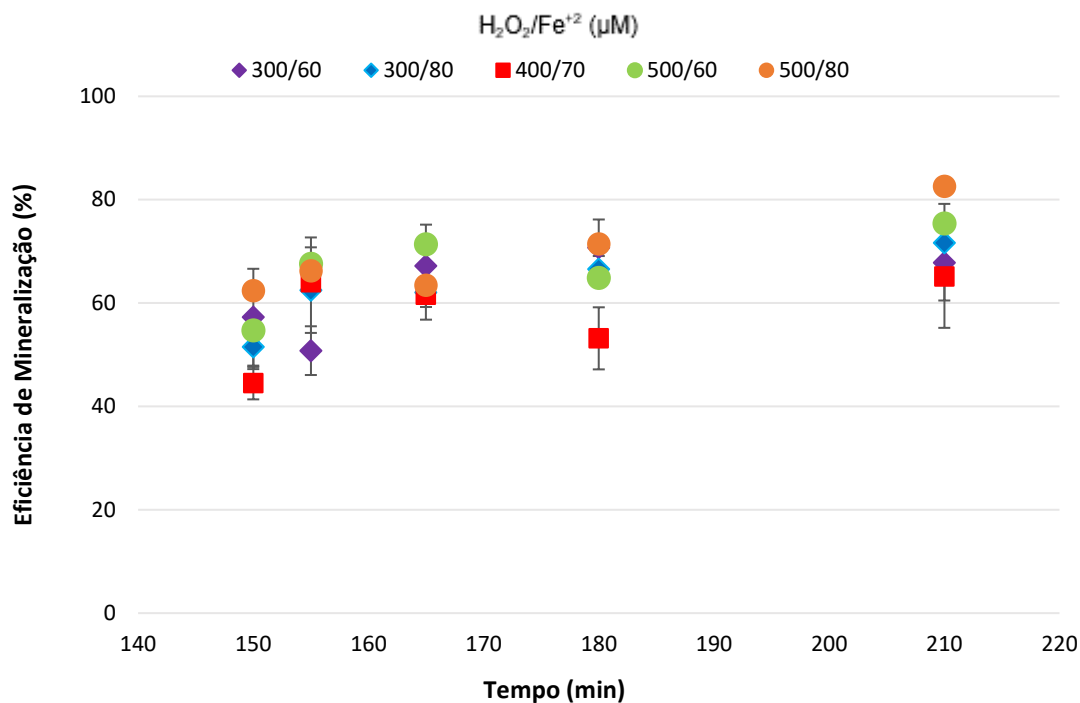
4.4. *Processo combinado*

O processo combinado foi constituído pelo ensaio de adsorção, nas condições de 150 minutos de reação e 20 g L⁻¹ de carvão ativado, seguido da reação de Fenton, em pH 3 durante 60 minutos, realizada nas concentrações especificadas na Tabela 4. Sendo assim, o tempo de duração do processo combinado foi de 210 minutos.

4.4.1. *Efeito das concentrações de H₂O₂ e Fe⁺² no processo combinado*

Assim como na reação de Fenton, a degradação da ampicilina aconteceu em até 1 minuto, em todas as condições do processo combinado. Dessa maneira, a influência das concentrações de H₂O₂ e Fe⁺² foi analisada a partir da eficiência de mineralização durante os 60 minutos da reação Fenton, como pode ser visto na Figura 18. Os tempos apresentados correspondem ao processo combinado, onde a reação Fenton inicia após os 150 minutos correspondentes à adsorção da AMP.

Figura 18. Eficiência de mineralização ao longo do tempo durante a etapa da reação Fenton no processo combinado para remoção de ampicilina ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210 \text{ minutos}$).



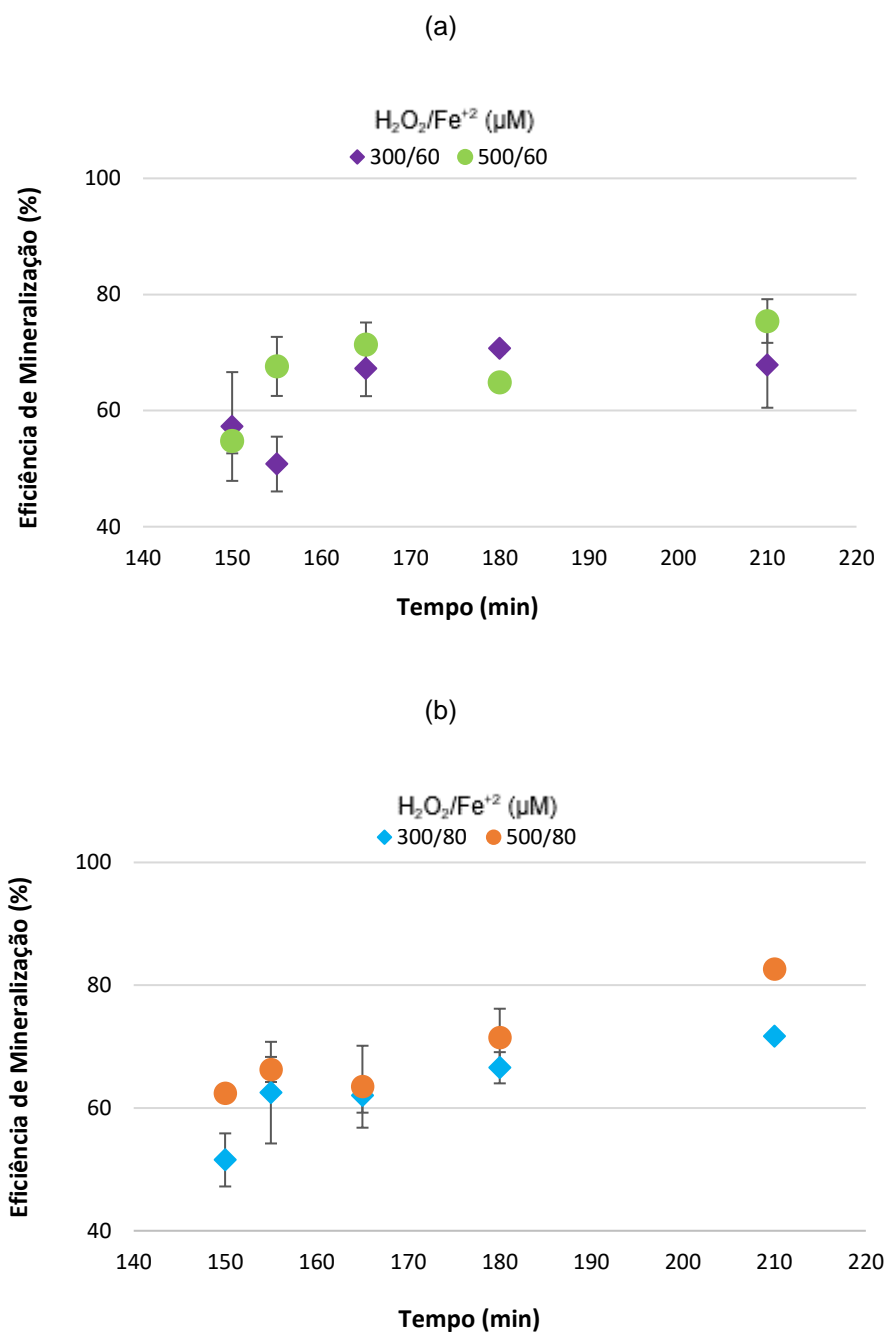
De maneira geral é possível observar que a mineralização aumenta conforme o tempo de reação e atinge resultados superiores quanto maior a concentração dos reagentes utilizados. Ainda, em 5 minutos de reação houve, em média, 20% de redução da carga orgânica em relação ao início da reação de Fenton, momento no qual a eficiência de mineralização leva em conta apenas a adsorção. Isso demonstra que a taxa de produção de radicais hidroxila foi rápida nos primeiros minutos de reação e, após esse tempo, diminuiu, devido ao consumo de peróxido de hidrogênio e íons ferro. Tal comportamento, de uma cinética rápida de degradação e redução da carga orgânica nos primeiros minutos, está de acordo com a literatura para degradação de fármacos através de processos Fenton (Aboudalle et al., 2018; Divyapriya et al., 2018; Gupta and Garg, 2018; Ioannou-Ttofa et al., 2019; Liu et al., 2018; Michael et al., 2019; Verma and Haritash, 2019). A fim de avaliar melhor a influência de cada reagente os resultados serão apresentados separadamente.

4.4.1.1. *Influência da quantidade de peróxido de hidrogênio*

A concentração de peróxido de hidrogênio desempenha um papel crucial na eficiência do processo Fenton. Tem sido observado que a degradação do poluente aumenta com o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio. Contudo, quantidades em excesso do reagente podem contribuir para um aumento da DQO do efluente, além de reagir com radicais hidroxila, formando o radical hidroperóxil, espécie com poder de oxidação menor comparado ao radical hidroxila (Babuponnusami and Muthukumar, 2014).

Na Figura 19, é apresentada a eficiência de mineralização nas condições testadas, mantendo a quantidade de íons ferro constante e variando as quantidades de peróxido de hidrogênio, a fim de analisar seu efeito. Das cinco combinações diferentes, essa análise contempla a comparação entre os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 300/60 \mu\text{M}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 500/60 \mu\text{M}$ (a) e entre os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 300/80 \mu\text{M}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 500/80 \mu\text{M}$ (b). Para as condições estudadas, quanto maior a concentração de peróxido de hidrogênio utilizada, maior a mineralização obtida no processo. Com o aumento da concentração de H_2O_2 de $300 \mu\text{M}$ para $500 \mu\text{M}$, mantendo a concentração de Fe^{+2} em $60 \mu\text{M}$, a eficiência mineralização subiu de, aproximadamente, 68% para 75%. Também, com o mesmo aumento na concentração de H_2O_2 , mantendo a concentração de Fe^{+2} em $80 \mu\text{M}$, a eficiência de mineralização aumentou de, aproximadamente, 72% para 83%.

Figura 19. Influência da quantidade de H_2O_2 na eficiência de mineralização durante a etapa da reação Fenton no processo combinado para remoção de ampicilina ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210$ minutos): (a) $Fe^{+2} = 60 \mu\text{M}$ e (b) $Fe^{+2} = 80 \mu\text{M}$.



Alalm e colaboradores (2015) avaliaram a degradação de amoxicilina, ampicilina, diclofenaco e paracetamol através do processo de foto-Fenton com luz solar. Ao avaliarem o efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio na degradação dos fármacos observaram que o acréscimo deste apresenta efeito

positivo, aumentando o percentual de degradação. Pode-se inferir que o efeito positivo é devido à maior taxa de formação de radicais hidroxila, consequência da quantidade utilizada de H_2O_2 . Também, avaliaram o consumo de H_2O_2 durante a degradação dos quatro fármacos e verificaram que, dependendo da sua quantidade, este ainda estava presente em solução após a degradação dos compostos, ficando disponível para degradar os subprodutos.

4.4.1.2. *Influência da quantidade de íons ferro*

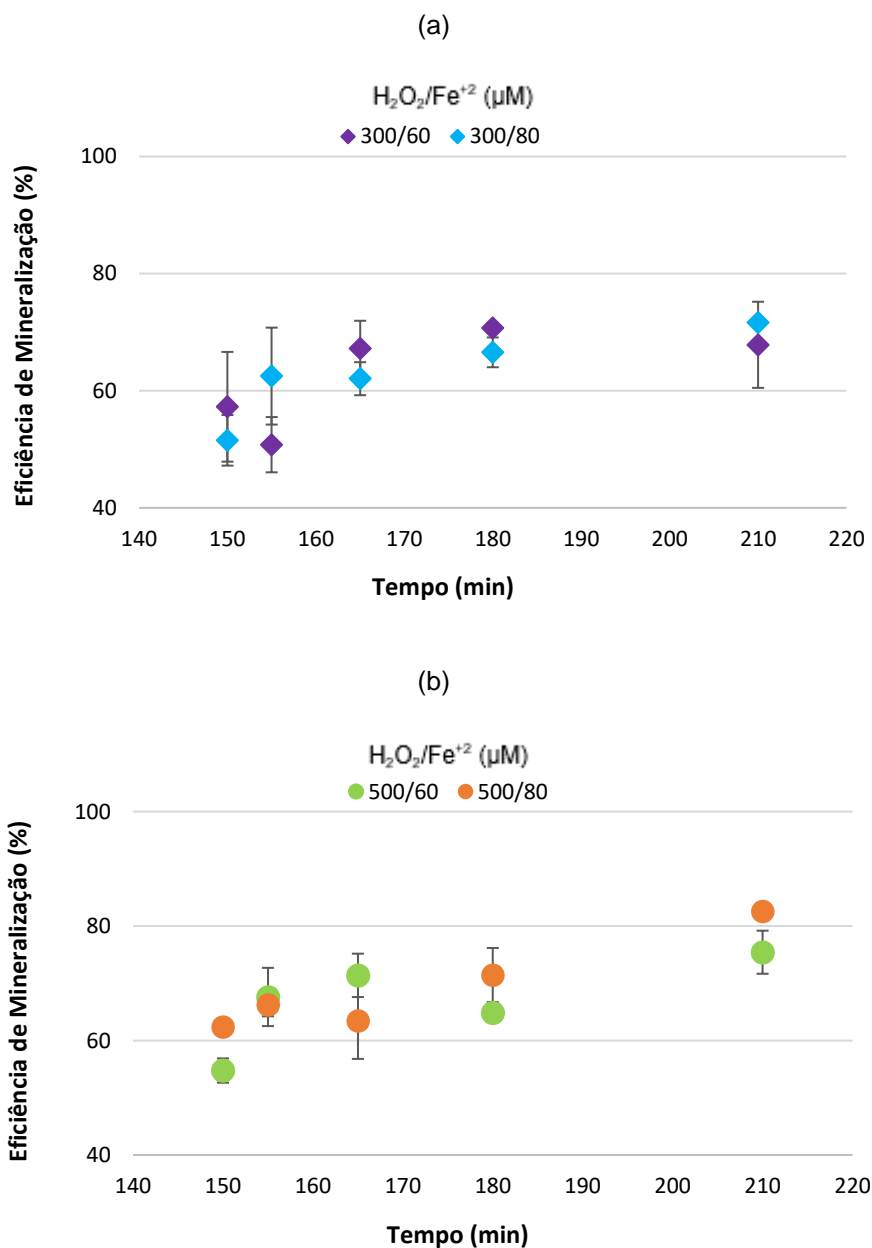
Normalmente, a taxa de degradação aumenta com o aumento da concentração de Fe^{+2} , uma vez que pode aumentar a produção de radicais hidroxila, produzindo a rápida remoção de contaminantes na solução. No entanto, uma dosagem de íons ferro acima da concentração ideal pode resultar na turbidez da solução e formação de lodo devido à presença de ferro em excesso que, ainda, pode reagir com o radical hidroxila, originando espécies menos reativas (Mirzaei et al., 2017).

Verma e Haritash (2019) avaliaram a degradação de amoxicilina pelo processo Fenton e constataram que quanto maior a concentração de íons ferro, até certa quantidade, maior a degradação do antibiótico, num mesmo tempo de reação. Atribuíram esse comportamento ao fato de que concentrações mais altas de ferro podem acarretar o efeito de eliminação dos radicais hidroxila, ao reagir com este.

A Figura 20 mostra a eficiência de mineralização em relação ao efeito dos íons ferro, que atua como um catalisador para geração de radicais hidroxila, sendo avaliado através da comparação dos sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 300/60 \mu\text{M}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 300/80 \mu\text{M}$ e dos sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 500/60 \mu\text{M}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 500/80 \mu\text{M}$. Para as condições estudadas, quanto maior a concentração de ferro utilizada, maior a mineralização obtida no processo. Com o aumento da concentração de Fe^{+2} de $60 \mu\text{M}$ para $80 \mu\text{M}$, mantendo a concentração de H_2O_2 em $300 \mu\text{M}$, a eficiência de mineralização subiu de, aproximadamente, 68% para 72%. Da mesma maneira, com o aumento da concentração de Fe^{+2} , mantendo

a concentração de H_2O_2 em $500 \mu\text{M}$, a eficiência de mineralização subiu de, aproximadamente, 75% para 83%.

Figura 20. Influência da quantidade de Fe^{+2} na eficiência de mineralização durante a etapa da reação Fenton no processo combinado para remoção de ampicilina ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210$ minutos): (a) $\text{H}_2\text{O}_2 = 300 \mu\text{M}$ e (b) $\text{H}_2\text{O}_2 = 500 \mu\text{M}$.



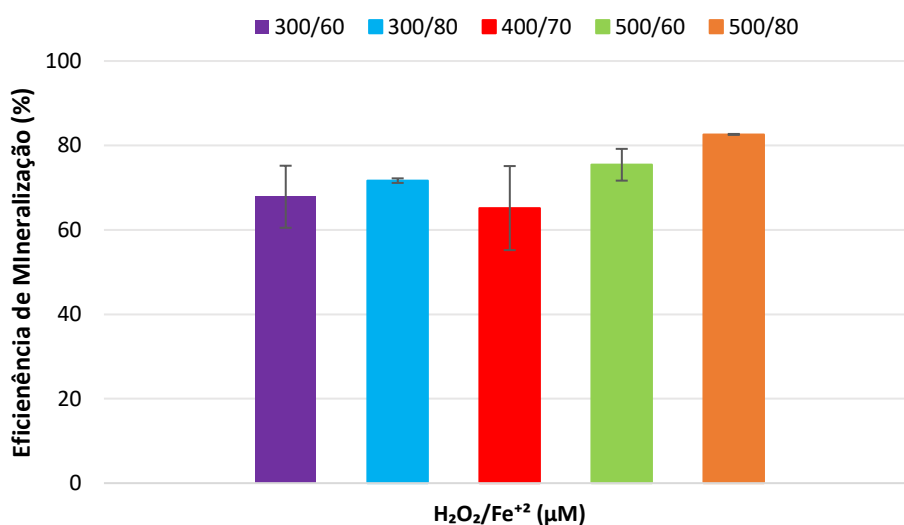
Gupta e Garg (2018) em seu estudo quanto a degradação de ciprofloxacina através da reação de Fenton observaram que a adição de íons ferro teve efeito positivo no decaimento da concentração do antibiótico e no COT,

também até certa quantidade utilizada de reagente. Para as proporções estequiométricas de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{+2}$ ($\text{H}_2\text{O}_2 = 14,2 \text{ nM}$) de 1:5 e 1:10, degradação e mineralização foram maiores que aquelas utilizando a proporções 1:20 e 1:50. Na melhor condição de 1:10 ($\text{H}_2\text{O}_2 = 14,2 \text{ nM}$), obtiveram 70% e 55% para degradação e mineralização, respectivamente.

4.4.2. Eficiência de mineralização do processo combinado

Em comparação aos experimentos de Fenton, a combinação deste com a técnica de adsorção aumentou a eficiência de mineralização, sendo possível inferir que o carvão ativado atuou como um catalisador e que a redução de COT se deve de fato à mineralização. A partir dos resultados, pode-se deduzir que a oxidação da AMP ocorreu tanto em solução quanto na superfície do CA. A geração de radicais hidroxila pode ter sido catalisada não somente pelo Fe^{+2} em solução, mas também pela decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície do carvão ativado (Domínguez et al., 2013; Fang et al., 2014). Os resultados de regeneração do CA, conforme será abordado no tópico 4.5, corroboram para este entendimento. Na Figura 21 são apresentados os valores de mineralização ao fim do processo combinado, após 210 minutos.

Figura 21. Eficiência de mineralização ao fim da etapa da reação Fenton no processo combinado para remoção de ampicilina ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210 \text{ minutos}$).



De forma geral, o aumento da concentração de H_2O_2 fez com que a mineralização aumentasse. Em uma mesma concentração de peróxido de hidrogênio, o aumento de íons ferro também apresentou influência positiva. Esse comportamento era esperado, uma vez que com o aumento dos reagentes Fenton há uma maior geração de radicais hidroxila, conforme Equação 6, que degradam não só a ampicilina, mas também seus subprodutos.

Como pode-se observar na Figura 21, os resultados obtidos para eficiência de mineralização nesse trabalho foram altos, entre 65% e 83%, indicando que o processo combinado se mostra eficaz no tratamento de efluentes aquosos contendo ampicilina. Entre os sistemas estudados, a maior eficiência de mineralização, de cerca de 83%, foi atingida com $H_2O_2/Fe^{+2} = 500/80 \mu M$.

A eficiência de mineralização, de ampicilina e antibióticos β -lactâmicos, apresentam diversos resultados na literatura, mas é uma constante que a mineralização aumenta ao passo que geração de radicais hidroxila também aumenta. A Tabela 8 apresenta a comparação entre o presente trabalho e estudos relacionados na literatura para a mineralização de AMP e outros antibióticos β -lactâmicos por processos Fenton. Como pode ser visto, 83% de eficiência de mineralização é o resultado excelente frente aos estudos realizados.

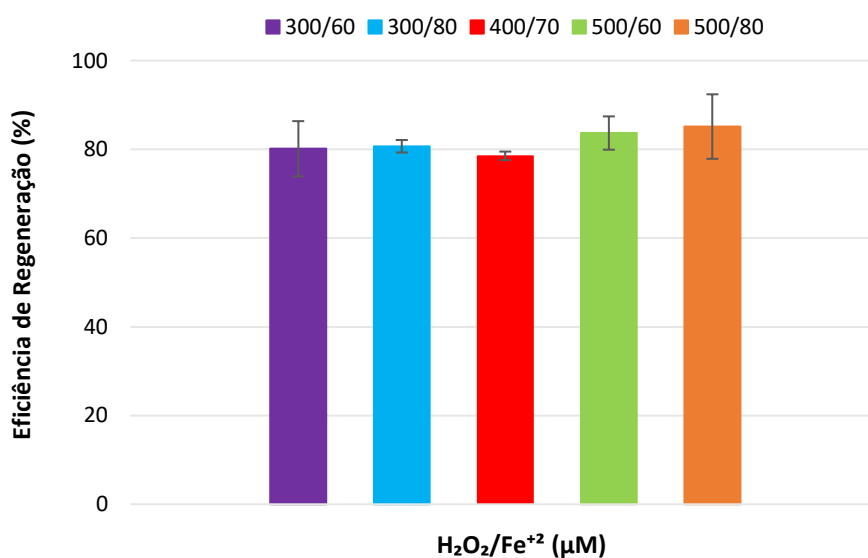
Tabela 8. Estudos para mineralização de AMP e antibióticos β -lactâmicos por processos Fenton.

Antibiótico	Técnica	Condições experimentais	Eficiência de Mineralização	Referência
Ampicilina	Adsorção + Fenton	$C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$ $t = 210 \text{ minutos}$ pH (Adsorção) = natural $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g L}^{-1}$ pH (Fenton) = 3,0 $\text{Fe}^{+2} = 80 \text{ }\mu\text{M}$ $\text{H}_2\text{O}_2 = 500 \text{ }\mu\text{M}$	~83%	Presente estudo
Ampicilina	Eletro-Fenton	$C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$ $t = 120 \text{ minutos}$ 5 mA cm^{-2} $\text{Fe}^{+2} = 1 \text{ mg L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ M}$ pH = 2,8	42%	(Vidal et al., 2019)
	Foto-Eletro-Fenton	5 mA cm^{-2} $\text{Fe}^{+2} = 1 \text{ mg L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ M}$ pH = 2,8 luz UV 365 nm	63%	
Ampicilina	Fenton	$C_o = 20 \text{ mg L}^{-1}$ $t = 60 \text{ minutos}$ pH = 3,7 $\text{Fe}^{+2} = 87 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{O}_2 = 373 \text{ }\mu\text{M}$	~20%	(Rozas et al., 2010)
	Foto-Fenton	pH = 3,5 $\text{Fe}^{+2} = 87 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{O}_2 = 454 \text{ }\mu\text{M}$ luz UV 360 nm	~50%	
Amoxicilina	Foto-Fenton	$C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$ $t = 480 \text{ minutos}$ $\text{Fe}^{+2} = 0,05 \text{ mM}$ $\text{H}_2\text{O}_2 = 120 \text{ mg L}^{-1}$ pH = 2,5 Simulador solar até 290 nm	73%	(Trovó et al., 2011)
Cefalexina	Eletro-Fenton	$C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$ $t = 480 \text{ minutos}$ $6,66 \text{ mA cm}^{-2}$ $\text{Fe}^{+2} = 1 \text{ mM}$ pH = 3,0	62%	(Ledezma Estrada et al., 2012)
Oxacilina	Foto-Fenton	$C_o = 47,23 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ $t = 27 \text{ minutos}$ $\text{H}_2\text{O}_2 = 1000 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ $\text{Fe}^{+2} = 90 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ pH = 5,6 150 W	~35%	(Serna-Galvis et al., 2016)

4.5. Regeneração do carvão ativado

A regeneração do carvão ativado através da reação de Fenton, no processo combinado, foi avaliada ao fim deste, onde o carvão ativado foi filtrado e seco à temperatura ambiente. Então, um novo ensaio de adsorção foi realizado com 100 mL de solução de AMP (20 mg L⁻¹). A Figura 22 mostra a eficiência de regeneração para cada processo.

Figura 22. Eficiência de regeneração ao fim da etapa da reação Fenton no processo combinado para remoção de ampicilina ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210 \text{ minutos}$).



A concentração residual em solução de AMP, após adsorção, encontrava-se entre 8 e 10 ppm. Esperava-se que o processo Fenton promovesse a oxidação da AMP não somente em solução, mas também na superfície do carvão (Cabrera-Codony et al., 2015; Rosales et al., 2018). Assim, como consequência, atingiria tanto altos percentuais de mineralização quanto a regeneração do adsorvente.

Como pode ser visto na Figura 22, a eficiência de regeneração em todas as condições estudadas permaneceu entre 78% e 85%. Dessa forma, pode-se inferir que o processo combinado promove tanto a mineralização do poluente quanto a regeneração do carvão ativado, permitindo o reaproveitamento do

sólido adsorvente e sendo eficiente no descarte do efluente com COT menores que 5 ppm.

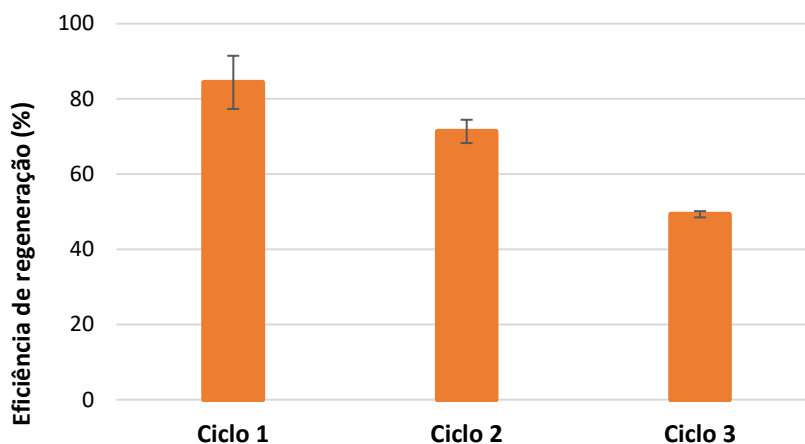
Cabrera-Codony, Gonzalez-Olmos e Martín (2015) avaliaram a regeneração de carvão ativado exaurido de siloxano por processos de oxidação avançados, sendo eles O_3 , H_2O_2 e H_2O_2 com o CA impregnado com íon ferro. Este caracteriza a reação de Fenton, no qual o H_2O_2 reage com Fe^{+2} depositado na superfície do CA ou em solução. As eficiências de regeneração atingidas após os processos O_3 , H_2O_2 e Fenton foram de 40%, 45% e 92%. Trellu e colaboradores (2018) em seu estudo da regeneração de fibra de CA saturada com fenol através do processo eletro-Fenton, obtiveram 78% de eficiência de regeneração.

Esses resultados, assim como o presente trabalho, apresentaram altas eficiências de regeneração, demonstrando a capacidade e aplicabilidade do Fenton para promover a reutilização de materiais adsorventes. A fim de compreender a viabilidade do processo no presente estudo, realizaram-se ciclos do processo combinado.

4.6. Ciclos do processo combinado

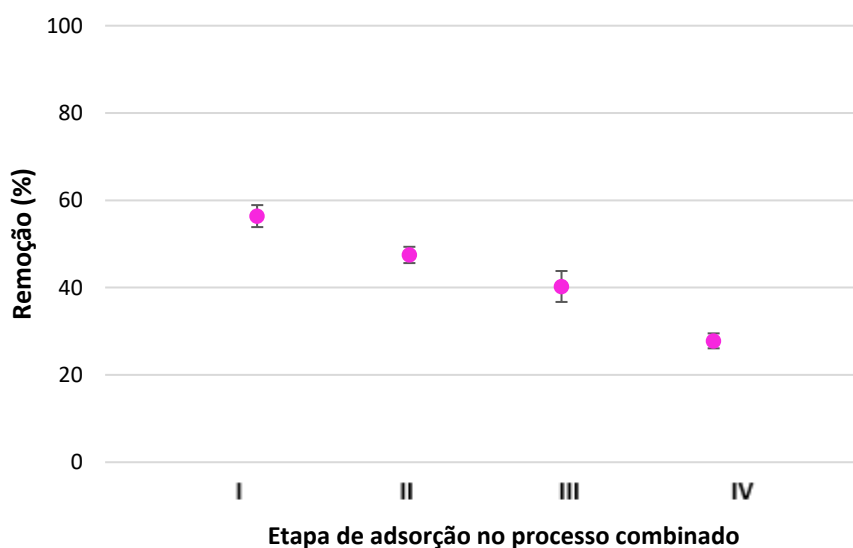
A fim de avaliar os resultados de regeneração do CA foram realizados três ciclos com o mesmo carvão ativado, que consistiram em quatro experimentos do processo combinado (I, II, III e IV) realizados, cada um deles, com nova solução de AMP (20 mg L^{-1}), como foi mostrado na Figura 11. A Figura 23 apresenta a eficiência de regeneração de cada ciclo.

Figura 23. Eficiência de regeneração ao fim de cada ciclo do processo combinado ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210 \text{ minutos}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 500/80 \text{ } \mu\text{M}$).



Conforme mostra a Figura 23, a eficiência de regeneração decai a cada ciclo realizado. Esse comportamento é consequência da diminuição do percentual de remoção de AMP a cada novo processo combinado, apresentado na Figura 24, que indica a remoção na etapa de adsorção de cada processo combinado, realizada em duplicata.

Figura 24. Remoção de AMP na etapa de adsorção em cada processo combinado dos três ciclos ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 210 \text{ minutos}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 500/80 \text{ } \mu\text{M}$).



A mesma tendência foi observada para a eficiência de mineralização, sendo que esta, no processo I de cada ciclo, atingiu cerca de 80% de mineralização e no processo IV, cerca de 20%.

A diminuição da capacidade de adsorção e da eficiência de mineralização pode ser causada pela modificação de propriedades texturais e químicas da superfície do CA. É difícil determinar o efeito no desempenho catalítico de alterações químicas na superfície do sólido adsorvente, uma vez que podem impactar no número dos sítios ativos, na capacidade de adsorção e nos grupos funcionais. A eficiência do processo é, em princípio, determinada por múltiplos fatores, incluindo a difusão de diferentes espécies na estrutura porosa do CA e a reatividade dos contaminantes orgânicos e subprodutos da oxidação (Q. Chen et al., 2017).

Os átomos de carbono localizados na superfície do CA demonstram uma forte tendência para a quimissorção de outros elementos como oxigênio e hidrogênio, e dão origem a compostos de superfície estáveis não estequiométricos chamados de complexos de superfície. Entre esses complexos de superfície, os complexos de oxigênio de superfície são os mais comuns e mais importantes pois são responsáveis por propriedades físico-químicas e superficiais dos carbonos, como acidez superficial, capacidade de troca catiônica e adsorção de gases e vapores polares e não polares. Complexos de oxigênio de superfície, sendo eles ácidos, básicos e neutros, são formados em carvões ativados quando são tratados com agentes oxidantes. A fixação dos grupos ácidos, como os grupos carboxila, hidroxila fenólica, lactona e quinona, na superfície dos carvões ativados torna-os mais hidrofílicos e, também, afeta a área superficial e a textura dos poros dos CA, alterando o comportamento destes quando usados como adsorventes e/ou catalisadores (Pradhan and Sandle, 1999).

Fang e colaboradores (2014) relataram, em seu trabalho sobre o mecanismo de decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio por carvão ativado, que a decomposição catalítica do H_2O_2 em radicais livres foi inibida por grupos funcionais ácidos, como $COOH$, e promovida por grupos básicos, como

C – OH. A correlação entre acidez total e HO• era insignificante, no entanto, C – OH foi negativamente correlacionado com HO•. A correlação negativa pode ser explicada pelo fato de que C – OH não apenas impulsionou a decomposição de H₂O₂, mas também consumiu radicais HO•.

Chen e colaboradores (2017) avaliaram o desempenho da regeneração de carvão ativado granular utilizado para tratamento terciário de águas residuais de tingimento por reagente de Fenton e peróxido de hidrogênio. Os carbonos saturados utilizados no estudo recuperaram cerca de 50% de suas características de adsorção e áreas de superfície específicas tanto na oxidação de Fenton quanto de H₂O₂. No entanto, a oxidação química introduziu grandes quantidades de grupos ácidos de oxigênio na superfície, que podem causar uma diminuição na absorção de poluentes orgânicos e no desempenho catalítico.

Dessa maneira, se faz necessário um estudo acerca das modificações na superfície do carvão ativado em decorrência do processo Fenton e buscar as quantidades de reagentes com as quais o poluente orgânico será degradado e mineralizado ocasionando o mínimo possível de alterações químicas da superfície do carbono.

5. Conclusão

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que o processo combinado de adsorção em carvão ativado e reação de Fenton é eficiente na mineralização da ampicilina presente em efluentes aquosos.

Na adsorção de AMP foi estudada a influência dos parâmetros tempo e massa de carvão ativado, sendo que os resultados mais adequados foram tempo de contato de 150 minutos e concentração de CA de 20 g L^{-1} , atingindo os valores de remoção e quantidade adsorvidas de, aproximadamente, 57% e $0,47 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. A cinética de adsorção foi avaliada e o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-primeira ordem, indicando que a velocidade de remoção da AMP em função do tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo.

A reação Fenton mostrou a influência da quantidade dos reagentes e, em todas as condições utilizadas neste estudo, a degradação total de AMP foi atingida em até 1 minuto de reação, sugerindo que a taxa de produção de radicais hidroxila foi rápida nos primeiros minutos de reação. O mesmo comportamento de degradação ocorreu no processo combinado, o qual foi avaliado através da mineralização e a combinação que apresentou a maior eficiência de remoção de AMP, que foi de cerca de 83% para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 500/80 \text{ } \mu\text{M}$. O efeito das concentrações de peróxido de hidrogênio e íons ferro foi positivo, uma vez que a mineralização foi maior quanto maior a concentração daqueles.

Como consequência do processo combinado, a eficiência de regeneração do carvão ativado, cerca de 85%, foi atingida com a combinação de reagentes

Fenton nas quantidades de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 500/80 \mu\text{M}$. Foram realizados três ciclos de regeneração, nos quais as eficiências atingiram cerca de 84%, 71% e 49%, respectivamente.

Como sugestão de trabalhos futuros propõe-se:

- realização de planejamentos experimentais para otimizar a relação entre as quantidades dos reagentes Fenton;
- avaliação da cinética de degradação da AMP;
- identificação dos subprodutos formados durante a reação de degradação de AMP e sua toxicidade;
- estudo da degradação e mineralização de AMP em solução aquosa contendo uma mistura de fármacos;
- estudo da degradação e mineralização de AMP em um efluente real utilizando o processo combinado, em escala de bancada para, posteriormente, estudar a aplicação em escala real;
- avaliação do papel de catalisador do carvão ativado na reação de Fenton, durante o processo combinado, realizando a caracterização do CA antes e após o processo;
- testes com diversos sólidos adsorventes na etapa de adsorção do processo combinado.

Referências

- Aboudalle, A., Fourcade, F., Assadi, A.A., Domergue, L., Djelal, H., Lendormi, T., Taha, S., Amrane, A., 2018. Reactive oxygen and iron species monitoring to investigate the electro-Fenton performances. Impact of the electrochemical process on the biodegradability of metronidazole and its by-products. *Chemosphere* 199, 486–494. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.075>
- Aktas, Ö., Çeçen, F., 2010. Adsorption and cometabolic bioregeneration in activated carbon treatment of 2-nitrophenol. *J. Hazard. Mater.* 177, 956–961. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.011>
- Alalm, M.G., Tawfik, A., Ookawara, S., 2015. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.009>
- Arsand, J.B., Hoff, R.B., Jank, L., Bussamara, R., Dallegrave, A., Bento, F.M., Kmetzsch, L., Falção, D.A., do Carmo Ruaro Peralba, M., de Araujo Gomes, A., Pizzolato, T.M., 2020. Presence of antibiotic resistance genes and its association with antibiotic occurrence in Dilúvio River in southern Brazil. *Sci. Total Environ.* 738, 139781. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139781>
- Arslan-Alaton, I., Karatas, A., Pehlivan, Ö., Koba Uçun, O., Ölmez-Hancı, T., 2020. Effect of UV-A-assisted iron-based and UV-C-driven oxidation processes on organic matter and antibiotic resistance removal in tertiary treated urban wastewater. *Catal. Today.* <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.037>
- Asaithambi, P., Sajjadi, B., Aziz, A.R.A., 2017. Integrated ozone–photo–Fenton process for the removal of pollutant from industrial wastewater. *Chinese J. Chem. Eng.* 25, 516–522. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.10.005>
- Ateia, M., Ceccato, M., Budi, A., Ataman, E., Yoshimura, C., Johnson, M.S.,

-
2018. Ozone-assisted regeneration of magnetic carbon nanotubes for removing organic water pollutants. *Chem. Eng. J.* 335, 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.166>
- Azuma, T., Otomo, K., Kunitou, M., Shimizu, M., Hosomaru, K., Mikata, S., Ishida, M., Hisamatsu, K., Yunoki, A., Mino, Y., Hayashi, T., 2018. Environmental fate of pharmaceutical compounds and antimicrobial-resistant bacteria in hospital effluents, and contributions to pollutant loads in the surface waters in Japan. *Sci. Total Environ.* #pagerange#. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.433>
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 557–572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Bacarim, G., 2007. Degradação de formaldeído em efluentes de laboratório de anatomia humana através do método UV/O₃/TiO₂. Universidade de Santa Cruz do Sul.
- Barraud, O., Casellas, M., Dagot, C., Ploy, M.C., 2013. An antibiotic-resistant class 3 integron in an enterobacter cloacae isolate from hospital effluent. *Clin. Microbiol. Infect.* 19, E306–E308. <https://doi.org/10.1111/1469-0691.12186>
- Batt, A.L., Furlong, E.T., Mash, H.E., Glassmeyer, S.T., Kolpin, D.W., 2017. The importance of quality control in validating concentrations of contaminants of emerging concern in source and treated drinking water samples. *Sci. Total Environ.* 579, 1618–1628. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.127>
- Benedetti, S., 2012. Avaliação Do Teor De Carbono Orgânico Total Na Qualidade Da Água : Aplicação Na Radiofarmácia.
- Bengtsson-Palme, J., Milakovic, M., Švecová, H., Ganjto, M., Jonsson, V., Grabic, R., Udikovic-Kolic, N., 2019. Industrial wastewater treatment plant enriches antibiotic resistance genes and alters the structure of microbial

communities. Water Res. 162, 437–445.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.073>

Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M., 2013. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. Chem. Eng. J. 219, 499–511.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>

Blanco, J., Torrades, F., De la Varga, M., García-Montaño, J., 2012. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. Desalination 286, 394–399.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.055>

Bottoni, P., Caroli, S., 2018. Presence of residues and metabolites of pharmaceuticals in environmental compartments, food commodities and workplaces: A review spanning the three-year period 2014–2016. Microchem. J. 136, 2–24. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.06.016>

Bu, Q., Shi, X., Yu, G., Huang, J., Wang, B., 2016. Assessing the persistence of pharmaceuticals in the aquatic environment: Challenges and needs. Emerg. Contam. 2, 145–147. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.05.003>

Cabrera-Codony, A., Gonzalez-Olmos, R., Martín, M.J., 2015. Regeneration of siloxane-exhausted activated carbon by advanced oxidation processes. J. Hazard. Mater. 285, 501–508. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.053>

Cacace, D., Fatta-Kassinos, D., Manaia, C.M., Cytryn, E., Kreuzinger, N., Rizzo, L., Karaolia, P., Schwartz, T., Alexander, J., Merlin, C., Garelick, H., Schmitt, H., de Vries, D., Schwermer, C.U., Meric, S., Ozkal, C.B., Pons, M.N., Kneis, D., Berendonk, T.U., 2019. Antibiotic resistance genes in treated wastewater and in the receiving water bodies: A pan-European survey of urban settings. Water Res. 162, 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.039>

Cardoso, O., Porcher, J.M., Sanchez, W., 2014. Factory-discharged pharmaceuticals could be a relevant source of aquatic environment

-
- contamination: Review of evidence and need for knowledge. *Chemosphere* 115, 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.004>
- Carraro, E., Bonetta, Si, Bertino, C., Lorenzi, E., Bonetta, Sa, Gilli, G., 2016. Hospital effluents management: Chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries. *J. Environ. Manage.* 168, 185–199. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.021>
- Carvalho, P.G.M. De, Barcellos, F.C., 2010. Mensurando a Sustentabilidade, in: *Economia Do Meio Ambiente - Teoria e Prática*. pp. 99–132.
- Chen, Q., Liu, H., Yang, Z., Tan, D., 2017. Regeneration performance of spent granular activated carbon for tertiary treatment of dyeing wastewater by Fenton reagent and hydrogen peroxide. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 19, 256–264. <https://doi.org/10.1007/s10163-015-0410-y>
- Chen, Y., Wang, A., Zhang, Y., Bao, R., Tian, X., Li, J., 2017. Electro-Fenton degradation of antibiotic ciprofloxacin (CIP): Formation of Fe³⁺-CIP chelate and its effect on catalytic behavior of Fe²⁺/Fe³⁺ and CIP mineralization. *Electrochim. Acta* 256, 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.173>
- Chen, Z., Min, H., Hu, D., Wang, H., Zhao, Y., Cui, Y., Zou, X., Wu, P., Ge, H., Luo, K., Zhang, L., Liu, W., 2020. Performance of a novel multiple draft tubes airlift loop membrane bioreactor to treat ampicillin pharmaceutical wastewater under different temperatures. *Chem. Eng. J.* 380, 122521. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122521>
- Chowdhury, A., Kumari, S., Khan, A.A., Chandra, M.R., Hussain, S., 2020. Activated carbon loaded with Ni-Co-S nanoparticle for superior adsorption capacity of antibiotics and dye from wastewater: Kinetics and isotherms. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 125868. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125868>
- Daouk, S., Chèvre, N., Vernaz, N., Bonnabry, P., Dayer, P., Daali, Y., Fleury-

-
- Souverain, S., 2015. Prioritization methodology for the monitoring of active pharmaceutical ingredients in hospital effluents. *J. Environ. Manage.* 160, 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.037>
- de Franco, M.A.E., de Carvalho, C.B., Bonetto, M.M., Soares, R. de P., Féris, L.A., 2017. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *J. Clean. Prod.* 161, 947–956. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.197>
- de Sousa, D.N.R., Insa, S., Mozeto, A.A., Petrovic, M., Chaves, T.F., Fadini, P.S., 2018. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of antibiotics from aqueous solutions onto powdered zeolites. *Chemosphere* 205, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.085>
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 214, 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>
- Del Vecchio, P., Haro, N.K., Souza, F.S., Marcílio, N.R., Féris, L.A., 2019. Ampicillin removal by adsorption onto activated carbon: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Sci. Technol.* 79, 2013–2021. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.205>
- Divyapriya, G., Nambi, I., Senthilnathan, J., 2018. Ferrocene functionalized graphene based electrode for the electro-Fenton oxidation of ciprofloxacin. *Chemosphere* 209, 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.148>
- Do Nascimento, R.F., De Lima, A.C.A., Vidal, C.B., Melo, D. de Q., Raulino, G.S.C., 2014. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>
- Domínguez, C.M., Ocón, P., Quintanilla, A., Casas, J.A., Rodríguez, J.J., 2013. Highly efficient application of activated carbon as catalyst for wet peroxide

oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 140–141, 663–670.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.068>

Du, Z., Deng, S., Liu, D., Yao, X., Wang, Yu, Lu, X., Wang, B., Huang, J., Wang, Yujue, Xing, B., Yu, G., 2016. Efficient adsorption of PFOS and F53B from chrome plating wastewater and their subsequent degradation in the regeneration process. *Chem. Eng. J.* 290, 405–413.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.077>

Elmolla, E.S., Chaudhuri, M., 2009. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *J. Hazard. Mater.* 172, 1476–1481.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.015>

Fang, G.D., Liu, C., Gao, J., Zhou, D.M., 2014. New insights into the mechanism of the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by activated carbon: Implications for degradation of diethyl phthalate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 19925–19933. <https://doi.org/10.1021/ie504184r>

Fatta-Kassinos, D., Meric, S., Nikolaou, A., 2011. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research. *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 251–275.
<https://doi.org/10.1007/s00216-010-4300-9>

Flores-Cano, J. V., Sánchez-Polo, M., Messoud, J., Velo-Gala, I., Ocampo-Pérez, R., Rivera-Utrilla, J., 2016. Overall adsorption rate of metronidazole, dimetridazole and diatrizoate on activated carbons prepared from coffee residues and almond shells. *J. Environ. Manage.* 169, 116–125.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.001>

Foust, 1982. *Principios-de-Operacoes-Unitarias-Foust ED.pdf*.

Ganiyu, S.O., Zhou, M., Martínez-Huitle, C.A., 2018. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. *Appl. Catal. B*

Environ. 235, 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.044>

Gao, F.Z., Zou, H.Y., Wu, D.L., Chen, S., He, L.Y., Zhang, M., Bai, H., Ying, G.G., 2020. Swine farming elevated the proliferation of *Acinetobacter* with the prevalence of antibiotic resistance genes in the groundwater. *Environ. Int.* 136, 105484. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105484>

Ghauch, A., Tuqan, A., Assi, H.A., 2009. Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. *Environ. Pollut.* 157, 1626–1635. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.12.024>

Gu, W., Huang, X., Tian, Y., Cao, M., Zhou, L., Zhou, Yi, Lu, J., Lei, J., Zhou, Yanbo, Wang, L., Liu, Y., Zhang, J., 2021. High-efficiency adsorption of tetracycline by cooperation of carbon and iron in a magnetic Fe/porous carbon hybrid with effective Fenton regeneration. *Appl. Surf. Sci.* 538, 147813. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147813>

Gudda, F.O., Waigi, M.G., Odinga, E.S., Yang, B., Carter, L., Gao, Y., 2020. Antibiotic-contaminated wastewater irrigated vegetables pose resistance selection risks to the gut microbiome. *Environ. Pollut.* 264, 114752. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114752>

Gupta, A., Garg, A., 2018. Degradation of ciprofl oxacin using Fenton ' s oxidation : Effect of operating parameters , identi fi cation of oxidized by-products and toxicity assessment. *Chemosphere* 193, 1181–1188. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.046>

Habibi, A., Belaroui, L.S., Bengueddach, A., López Galindo, A., Sainz Díaz, C.I., Peña, A., 2018. Adsorption of metronidazole and spiramycin by an Algerian palygorskite. Effect of modification with tin. *Microporous Mesoporous Mater.* 268, 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.020>

Haller, L., Chen, H., Ng, C., Le, T.H., Koh, T.H., Barkham, T., Sobsey, M., Gin, K.Y.H., 2018. Occurrence and characteristics of extended-spectrum β -

-
- lactamase- and carbapenemase- producing bacteria from hospital effluents in Singapore. *Sci. Total Environ.* 615, 1119–1125. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.217>
- Harris, S., Morris, C., Morris, D., Cormican, M., Cummins, E., 2014. Antimicrobial resistant *Escherichia coli* in the municipal wastewater system: Effect of hospital effluent and environmental fate. *Sci. Total Environ.* 468–469, 1078–1085. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.017>
- He, X., Elkouz, M., Inyang, M., Dickenson, E., Wert, E.C., 2017. Ozone regeneration of granular activated carbon for trihalomethane control. *J. Hazard. Mater.* 326, 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.016>
- Hiller, C.X., Hübner, U., Fajnorova, S., Schwartz, T., Drewes, J.E., 2019. Antibiotic microbial resistance (AMR) removal efficiencies by conventional and advanced wastewater treatment processes: A review. *Sci. Total Environ.* 685, 596–608. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.315>
- Hussain, S.N., Roberts, E.P.L., Asghar, H.M.A., Campen, A.K., Brown, N.W., 2013. Oxidation of phenol and the adsorption of breakdown products using a graphite adsorbent with electrochemical regeneration. *Electrochim. Acta* 92, 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.020>
- Ioannou-Ttofa, L., Raj, S., Prakash, H., Fatta-Kassinos, D., 2019. Solar photo-Fenton oxidation for the removal of ampicillin, total cultivable and resistant *E. coli* and ecotoxicity from secondary-treated wastewater effluents. *Chem. Eng. J.* 355, 91–102. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.057>
- Klein, E.Y., Milkowska-Shibata, M., Tseng, K.K., Sharland, M., Gandra, S., Pulcini, C., Laxminarayan, R., 2020. Assessment of WHO antibiotic consumption and access targets in 76 countries, 2000–15: an analysis of pharmaceutical sales data. *Lancet Infect. Dis.* 3099. [https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(20\)30332-7](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(20)30332-7)
- Koniuszewska, I., Korzeniewska, E., Harnisz, M., Kiedrzyńska, E., Kiedrzyński,

-
- M., Czatzkowska, M., Jarosiewicz, P., Zalewski, M., 2020. The occurrence of antibiotic-resistance genes in the Pilica River, Poland. *Ecohydrol. Hydrobiol.* 20, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2019.09.002>
- Korzeniewska, E., Harnisz, M., 2013. Beta-lactamase-producing Enterobacteriaceae in hospital effluents. *J. Environ. Manage.* 123, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.024>
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Ward, R.S., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ. Pollut.* 163, 287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- Ledezma Estrada, A., Li, Y.Y., Wang, A., 2012. Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 227–228, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.079>
- Li, W., Su, H., Cao, Y., Wang, L., Hu, X., Xu, W., Xu, Y., Li, Z., Wen, G., 2020. Antibiotic resistance genes and bacterial community dynamics in the seawater environment of Dapeng Cove, South China. *Sci. Total Environ.* 723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138027>
- Li, Y., Yeung, K.L., 2018. Polymeric Catalytic Membrane for Ozone Treatment of DEET in Water. *Catal. Today.* <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.005>
- Liu, L., Johnathan, S., Horikawa, T., Do, D.D., Nicholson, D., Liu, J., 2017. Water adsorption on carbon - A review 250, 64–78. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.10.002>
- Liu, X., Zhou, Y., Zhang, J., Luo, L., Yang, Y., Huang, H., Peng, H., Tang, L., Mu, Y., 2018. Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: Mechanism study and research gaps. *Chem. Eng. J.* 347, 379–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.142>
- Lu, P.J., Lin, H.C., Yu, W. Te, Chern, J.M., 2011. Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42,

305–311. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.001>

Lu, X.M., Lu, P.Z., Liu, X.P., 2020. Fate and abundance of antibiotic resistance genes on microplastics in facility vegetable soil. *Sci. Total Environ.* 709, 136276. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136276>

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 473–474, 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>

Mattrey, F.T., Makarov, A.A., Regalado, E.L., Bernardoni, F., Figus, M., Hicks, M.B., Zheng, J., Wang, L., Schafer, W., Antonucci, V., Hamilton, S.E., Zawatzky, K., Welch, C.J., 2017. Current challenges and future prospects in chromatographic method development for pharmaceutical research. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 95, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.07.021>

McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P., 1993. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5^a. ed. New York.

McQuillan, R. V, Stevens, G.W., Mumford, K.A., 2018. The Electrochemical Regeneration of Granular Activated Carbons: A Review. *J. Hazard. Mater.* 355, 34–49. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.079](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.079)

Mezzelani, M., Gorbi, S., Regoli, F., 2018. Pharmaceuticals in the aquatic environments: Evidence of emerged threat and future challenges for marine organisms. *Mar. Environ. Res.* 140, 41–60. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2018.05.001>

Michael, S.G., Michael-Kordatou, I., Beretsou, V.G., Jäger, T., Michael, C., Schwartz, T., Fatta-Kassinos, D., 2019. Solar photo-Fenton oxidation followed by adsorption on activated carbon for the minimisation of antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban wastewater. *Appl. Catal. B Environ.* 244, 871–880.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.030>

Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., Yerushalmi, L., 2017. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes – A review. *Chemosphere* 174, 665–688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>

Naidu, R., Andres, V., Espana, A., Liu, Y., Jit, J., 2016. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere* 154, 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.068>

Nairi, V., Medda, L., Monduzzi, M., Salis, A., 2017. Adsorption and release of ampicillin antibiotic from ordered mesoporous silica. *J. Colloid Interface Sci.* 497, 217–225. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.021>

Neher, T.P., Ma, L., Moorman, T.B., Howe, A.C., Soupir, M.L., 2020. Catchment-scale export of antibiotic resistance genes and bacteria from an agricultural watershed in central Iowa. *PLoS One* 15, 140224. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0227136>

Novaes, R.M.P., Sobral, M. de M.R., Barreto, C., Nascimento, A.P.A., Monteiro, M.A., Spisso, B.F., Bianco, K., Romão, C.M.C.P.A., Clementino, M.B.M., 2018. Perfil de resistência aos antibióticos e prevalência dos genes *qacEΔ1* e *sul1* em *Pseudomonas aeruginosa* de efluente hospitalar. *Vigilância Sanitária em Debate* 6, 18. <https://doi.org/10.22239/2317-269x.01062>

Oladipo, A.A., Gazi, M., 2015. Nickel removal from aqueous solutions by alginate-based composite beads: Central composite design and artificial neural network modeling. *J. Water Process Eng.* 8, e81–e91. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.002>

Orias, F., Perrodin, Y., 2013. Characterisation of the ecotoxicity of hospital effluents: A review. *Sci. Total Environ.* 454–455, 250–276. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.064>

-
- Patiño, Y., Díaz, E., Ordóñez, S., Gallegos-Suarez, E., Guerrero-Ruiz, A., Rodríguez-Ramos, I., 2015. Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chemosphere* 136, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.089>
- Pazda, M., Kumirska, J., Stepnowski, P., Mulkiewicz, E., 2019. Antibiotic resistance genes identified in wastewater treatment plant systems – A review. *Sci. Total Environ.* 697, 134023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134023>
- Pérez, T., Garcia-Segura, S., El-Ghenymy, A., Nava, J.L., Brillas, E., 2015. Solar photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic metronidazole using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell and a CPC photoreactor. *Electrochim. Acta* 165, 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.243>
- Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O., 1997. *CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK SEVENTH* Late Editor, Society.
- Peterson, J.W., Burkhart, R.S., Shaw, D.C., Schuiling, A.B., Haserodt, M.J., Seymour, M.D., 2010a. Experimental determination of ampicillin adsorption to nanometer-size Al₂O₃ in water. *Chemosphere* 80, 1268–1273. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.055>
- Peterson, J.W., Burkhart, R.S., Shaw, D.C., Schuiling, A.B., Haserodt, M.J., Seymour, M.D., 2010b. Experimental determination of ampicillin adsorption to nanometer-size Al₂O₃ in water. *Chemosphere* 80, 1268–1273. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.055>
- Pouretedal, H.R., Sadegh, N., 2014. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *J. Water Process Eng.* 1, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.006>
- Pradhan, B.K., Sandle, N.K., 1999. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon N. Y.* 37, 1323–1332.

-
- Rahardjo, A.K., Susanto, M.J.J., Kurniawan, A., Indraswati, N., Ismadji, S., 2011. Modified Ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater. *J. Hazard. Mater.* 190, 1001–1008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.052>
- Regalbuto, J.R., Robles, J.O., 2004. *The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*. Univ. Illinois, Chicago 13.
- Ribeiro, A.R., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2015. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ. Int.* 75, 33–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.Á., Prados-Joya, G., Ocampo-Pérez, R., 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93, 1268–1287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
- Rivera-utrilla, J., Sánchez-polo, M., Gómez-serrano, V., 2011. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications . An overview. *J. Hazard. Mater.* 187, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.033>
- Rosales, E., Anasie, D., Pazos, M., Lazar, I., Sanromán, M.A., 2018. Kaolinite adsorption-regeneration system for dyestuff treatment by Fenton based processes. *Sci. Total Environ.* 622–623, 556–562. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.301>
- Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M.A., Pérez-Moya, M., Mansilla, H.D., 2010. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *J. Hazard. Mater.* 177, 1025–1030. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.023>
- Salihu Dadari, H.I., 2019. Antibiotics use, knowledge and practices on antibiotic resistance among breastfeeding mothers in Kaduna state (Nigeria). *J. Infect. Public Health.* <https://doi.org/10.1016/j.jiph.2019.05.008>

-
- Serna-Galvis, E.A., Silva-Agreto, J., Giraldo, A.L., Flórez, O.A., Torres-Palma, R.A., 2016. Comparison of route, mechanism and extent of treatment for the degradation of a β -lactam antibiotic by TiO₂ photocatalysis, sonochemistry, electrochemistry and the photo-Fenton system. *Chem. Eng. J.* 284, 953–962. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.154>
- Shen, X., Jin, G., Zhao, Y., Shao, X., 2020. Prevalence and distribution analysis of antibiotic resistance genes in a large-scale aquaculture environment. *Sci. Total Environ.* 711, 134626. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134626>
- Silva, R.F., Silva, G.L., Silva, P.T.S., Silva, V.L., 2016. Identification and quantification of emerging contaminants in sewage treatment plants. *Rev. Virtual Quim.* 8, 702–715. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160053>
- Soares, A.F.S., Souza e Souza, L.P., 2020. Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde, *Revista de Direito Sanitário*. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9044.v20i2p100-133>
- Soledad-Rodríguez, B., Fernández-Hernando, P., Garcinuño-Martínez, R.M., Durand-Alegría, J.S., 2017. Effective determination of ampicillin in cow milk using a molecularly imprinted polymer as sorbent for sample preconcentration. *Food Chem.* 224, 432–438. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.097>
- Souza, F.S., Féris, L.A., 2017. Consumption-based approach for pharmaceutical compounds in a large hospital. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 38, 2217–2223. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1255262>
- Souza, F.S., Féris, L.A., 2015. Degradation of Caffeine by Advanced Oxidative Processes: O₃ and O₃/UV. *Ozone Sci. Eng. J. Int. Ozone Assoc.* <https://doi.org/10.1080/01919512.2015.1016572>
- Teodosiu, C., Gilca, A.F., Barjoveanu, G., Fiore, S., 2018. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes

-
- and environmental performances assessment. *J. Clean. Prod.* 197, 1210–1221. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>
- Trellu, C., Oturan, N., Keita, F.K., Fourdrin, C., Péchaud, Y., Oturan, M.A., 2018. Regeneration of Activated Carbon Fiber by Electro-Fenton Process. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01554>
- Trovó, A.G., Pupo Nogueira, R.F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R., Malato, S., 2011. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process - Chemical and toxicological assessment. *Water Res.* 45, 1394–1402. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.029>
- Varela, A.R., Ferro, G., Vredenburg, J., Yanik, M., Vieira, L., Rizzo, L., Lameiras, C., Manaia, C.M., 2013. Vancomycin resistant enterococci: From the hospital effluent to the urban wastewater treatment plant. *Sci. Total Environ.* 450–451, 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.015>
- Varga, M., ELAbadsa, M., Tatár, E., Mihucz, V.G., 2019. Removal of selected pharmaceuticals from aqueous matrices with activated carbon under batch conditions. *Microchem. J.* 148, 661–672. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.038>
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., 2012. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Sci. Total Environ.* 430, 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.055>
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2015. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? - An overview and a discussion on perspectives. *Sci. Total Environ.* 514, 467–491. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.020>
- Verma, M., Haritash, A.K., 2019. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 102886. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102886>

-
- Vidal, J., Huiliñir, C., Santander, R., Silva-Agreto, J., Torres-Palma, R.A., Salazar, R., 2019. Degradation of ampicillin antibiotic by electrochemical processes: evaluation of antimicrobial activity of treated water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 4404–4414. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2234-5>
- Voigt, A.M., Ciorba, P., Döhla, M., Exner, M., Felder, C., Lenz-Plet, F., Sib, E., Skutlarek, D., Schmithausen, R.M., Faerber, H.A., 2020a. The investigation of antibiotic residues, antibiotic resistance genes and antibiotic-resistant organisms in a drinking water reservoir system in Germany. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 224, 113449. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113449>
- Voigt, A.M., Zacharias, N., Timm, C., Wasser, F., Sib, E., Skutlarek, D., Parcina, M., Schmithausen, R.M., Schwartz, T., Hembach, N., Tiehm, A., Stange, C., Engelhart, S., Bierbaum, G., Kistemann, T., Exner, M., Faerber, H.A., Schreiber, C., 2020b. Association between antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in anthropogenic wastewater – An evaluation of clinical influences. *Chemosphere* 241, 125032. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125032>
- Wang, J., Wang, S., 2020. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. *Chem. Eng. J.* 401. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>
- Wang, J., Zhuan, R., 2020. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Sci. Total Environ.* 701, 135023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P., 2016. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 762–787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- Wang, T., Wang, Z., Wang, P., Tang, Y., 2018. An Integration of Photo-Fenton and Membrane Process for Water Treatment by a PVDF@CuFe₂O₄ Catalytic Membrane. *J. Memb. Sci.* 572, 419–427. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.031>

-
- Wang, Z., He, X., Li, J., Qi, J., Zhao, C., Yang, G., 2018. Preparation of magnetic steel-slag particle electrode and its performance in a novel electrochemical reactor for oilfield wastewater advanced treatment. *J. Ind. Eng. Chem.* 58, 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.001>
- Wei, X., Wu, Zhansheng, Wu, Zhilin, Ye, B.C., 2018. Adsorption behaviors of atrazine and Cr(III) onto different activated carbons in single and co-solute systems. *Powder Technol.* 329, 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.060>
- Weng, X., Cai, W., Lan, R., Sun, Q., Chen, Z., 2018. Simultaneous removal of amoxicillin, ampicillin and penicillin by clay supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles. *Environ. Pollut.* 236, 562–569. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.100>
- Wilkinson, J., Hooda, P.S., Barker, J., Barton, S., Swinden, J., 2017. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environ. Pollut.* 231, 954–970. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.032>
- Wilkinson, J.L., Hooda, P.S., Barker, J., Barton, S., Swinden, J., 2016. Ecotoxic pharmaceuticals, personal care products, and other emerging contaminants: A review of environmental, receptor-mediated, developmental, and epigenetic toxicity with discussion of proposed toxicity to humans. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46, 336–381. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1096876>
- World Health Organization, 2018. WHO Report on Surveillance of Antibiotic Consumption, Who.
- Wu, D.L., Zhang, M., He, L.X., Zou, H.Y., Liu, Y.S., Li, B.B., Yang, Y.Y., Liu, C., He, L.Y., Ying, G.G., 2020. Contamination profile of antibiotic resistance genes in ground water in comparison with surface water. *Sci. Total Environ.* 715. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136975>

-
- WWAP (United Nations World Water Assessment Programme), 2017. The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource. Paris, UNESCO, The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource. Paris, UNESCO. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Xia, J., Sun, H., Ma, X., Huang, K., Ye, L., 2020. Ozone pretreatment of wastewater containing aromatics reduces antibiotic resistance genes in bioreactors: The example of p-aminophenol. *Environ. Int.* 142, 105864. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105864>
- Yao, Y., 2016. Enhancement of mass transfer by ultrasound: Application to adsorbent regeneration and food drying / dehydration. *Ultrason. Sonochem.* 31, 512–531. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.039>
- Yu, F., Li, Y., Han, S., Ma, J., 2016. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere* 153, 365–385. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.083>
- Yu, N., Zhao, C., Ma, B., Li, S., She, Z., Guo, L., Zhang, Q., Zhao, Y., Jin, C., Gao, M., 2019. Impact of ampicillin on the nitrogen removal, microbial community and enzymatic activity of activated sludge. *Bioresour. Technol.* 272, 337–345. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.048>
- Yuan, K., Yu, K., Yang, R., Zhang, Q., Yang, Y., Chen, E., Lin, L., Luan, T., Chen, W., Chen, B., 2019. Metagenomic characterization of antibiotic resistance genes in Antarctic soils. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 176, 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.099>
- Zanella, O., 2012. Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl₂: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração. Diss. Mestr. <https://doi.org/Dissertação de mestrado>
- Zanella, O., Tessaro, I.C., Féris, L.A., 2014. Desorption- and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon. *Chem. Eng.*

Technol. 37, 1447–1459. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300808>

Zeng, Z., Zou, H., Li, X., Arowo, M., Sun, B., Chen, J., Chu, G., Shao, L., 2013. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed. *Chem. Eng. J.* 229, 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.018>

Zhang, C., Dai, C., Zhang, H., Peng, S., Wei, X., Hu, Y., 2017. Regeneration of mesoporous silica aerogel for hydrocarbon adsorption and recovery. *Mar. Pollut. Bull.* 122, 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.036>

Zhang, M. hui, Dong, H., Zhao, L., Wang, D. xi, Meng, D., 2019. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Sci. Total Environ.* 670, 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>

Zhang, S., Dong, Y., Yang, Z., Yang, W., Wu, J., Dong, C., 2016. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. *Chem. Eng. J.* 304, 325–334. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.087>

Zhang, Z., Chen, K., Zhao, Q., Huang, M., Ouyang, X., 2020. Comparative adsorption of heavy metal ions in wastewater on monolayer molybdenum disulfide. *Green Energy Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.06.019>

Zhao, Z., Liu, Z., Wang, H., Dong, W., Wang, W., 2018. Sequential application of Fenton and ozone-based oxidation process for the abatement of Ni-EDTA containing nickel plating effluents. *Chemosphere* 202, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.090>

Zhou, Rusen, Zhou, Renwu, Zhang, X., Tu, S., Yin, Y., Yang, S., Ye, L., 2016. An efficient bio-adsorbent for the removal of dye: Adsorption studies and cold atmospheric plasma regeneration. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 68, 372–378. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.09.030>

Zhu, Y., Zhu, R., Xi, Y., Zhu, J., Zhu, G., He, H., 2019. Strategies for enhancing

the heterogeneous fenton catalytic reactivity: A review. *Appl. Catal. B Environ.* 255, 117739. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041>

Apêndice

Testes estatísticos dos ensaios de adsorção

Com os resultados obtidos nos ensaios de adsorção da ampicilina, uma análise de variância (ANOVA) fator único, considerando um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$), foi realizada levando em conta as seguintes hipóteses:

H_0 : Não há diferença significativa entre os percentuais de remoção obtidos para diferentes valores testados.

H_1 : Há diferença significativa entre os percentuais de remoção.

Ensaio de tempo de contato

Tabela A.1. Análise de variância do ensaio de tempo de contato para ampicilina.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,001	2	0,0005	0,9539	0,4779	9,5521
Dentro dos grupos	0,0016	3	0,0005			

O valor-P é maior do que α ($p = 0,48 > 0,05$), indicando que não há estaticamente diferenças significativas entre os valores de remoção encontrados. Ainda, o valor de F é menor que F crítico, o que leva a aceitar a hipótese H_0 , pois não há evidência estatística para provar a hipótese H_1 .

Ensaio de quantidade de sólido adsorvente

Tabela A.2. Análise de variância do ensaio de quantidade de sólido de adsorvente para ampicilina.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	159,1652	2	79,5826	0,1956	0,8274	5,1432
Dentro dos grupos	2440,8892	6	406,8149			

O valor-P é maior do que α ($p = 0,83 > 0,05$), indicando que não há estaticamente diferenças significativas entre os valores de remoção encontrados. Ainda, o valor de F é menor que F crítico, o que leva a aceitar a hipótese H_0 , pois não há evidência estatística para provar a hipótese H_1 .

Testes estatísticos dos ensaios do processo combinado

Com os resultados obtidos nos ensaios do processo combinado com ampicilina, uma análise de variância (ANOVA) fator único, considerando um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$), foi realizada levando em conta as seguintes hipóteses:

H₀: Não há diferença significativa entre os percentuais de mineralização obtidos para diferentes valores testados.

H₁: Há diferença significativa entre os percentuais de mineralização.

Tabela A.3. Análise de variância do ensaio do ensaio do processo combinado para ampicilina.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	374,1570	4	93,5393	2,7894	0,1452	5,1922
Dentro dos grupos	167,6680	5	33,5336			

O valor-P é maior do que α ($p = 0,14 > 0,05$), indicando que não há estaticamente diferenças significativas entre os valores de mineralização encontrados. Ainda, o valor de F é menor que F crítico, o que leva a aceitar a hipótese H₀, pois não há evidência estatística para provar a hipótese H₁.