



Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho"

Programa de Pós-Graduação Em Química



KARLA VIRGÍNIA LEITE LIMA

Remoção de sulfametoxazol e trimetoprima em matrizes aquáticas: uma investigação dos processos de fotólise e foto-Fenton sob irradiação solar.

Araraquara

2024

Karla Virgínia Leite Lima

Remoção de sulfametoxazol e trimetoprima em matrizes aquáticas: uma investigação dos processos de fotólise e foto-Fenton sob irradiação solar.

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação no Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Araraquara

2024

L732r

Lima, Karla Virgínia Leite

Remoção de sulfametoxazol e trimetoprima em matrizes
aquáticas : uma investigação dos processos de fotólise e
foto-Fenton sob irradiação solar / Karla Virgínia Leite Lima. --
Araraquara, 2024
163 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Química, Araraquara

Orientadora: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

1. Antibióticos. 2. Óxido de ferro. 3. Areia. 4. Biocarvão. 5.
Fotodegradação. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da
Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara. Dados
fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Remoção de sulfametoxazol e trimetoprim em matrizes aquáticas: uma investigação dos processos de fotólise e foto-Fenton sob irradiação solar.

AUTORA: KARLA VIRGINIA LEITE LIMA

ORIENTADORA: RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em Química, pela Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. RENATO SANCHES FREIRE (Participação Virtual)
Departamento de Química Fundamental / Instituto de Química - USP - São Paulo

Prof.^a Dr.^a CAMILA COSTA DE AMORIM AMARAL (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental / Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG - Belo Horizonte

Prof. Dr. PAULO CLAIRMONT FEITOSA DE LIMA GOMES (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. AILTON JOSÉ MOREIRA (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 26 de abril de 2024

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Aplicação de catalisadores em tratamento de efluentes podem resultar em processos mais eficazes para a remoção de antibióticos do ambiente aquático, promovendo a melhora da qualidade de água. Dessa forma, essa pesquisa implica em reduzir os riscos à saúde e ecossistemas aquáticos, de acordo com o Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6 - Água potável e Saneamento.

THE POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH:

Application of catalysts in effluent treatment can lead to more effective process for removing antibiotics from the aquatic environment, thereby improving water quality. Therefore, this research implies a reducing risk to human health and aquatic ecosystems, in accordance with Sustainable Development Goal 6 - Clean Water and Sanitation.

DADOS CURRICULARES

Nome: Karla Virgínia Leite Lima

Nascimento: 29 de dezembro de 1990

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: São Luís – MA

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2019 – Atual: Doutorado em Química junto ao Departamento de Química Analítica, Físico-química e Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Araraquara, São Paulo, Brasil, com período sanduíche na Universidade de Aveiro – UA em Aveiro, Portugal sob supervisão da Prof^a. Dr^a. Vânia Maria Amaro Calisto e Prof^a. Dr^a. Diana Luísa Duarte de Lima.

Título: Remoção de sulfametoxazol e trimetoprim em águas: Uma Investigação dos Processos de Fotólise e Foto-Fenton sob irradiação solar.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

2017 – 2019: Mestrado em Química, junto ao Departamento de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, IFMA, São Luís, Maranhão Brasil, com período sanduíche no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Araraquara, São Paulo, Brasil, sob supervisão da Prof^a. Dr^a. Raquel Fernandes Pupo Nogueira.

Título: Filmes de Ag/TiO₂ como catalisadores para fotodegradação de hormônios em água.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Barbosa Araújo

2009 – 2015: Graduação em Química, junto ao Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão, UFMA, São Luís, Maranhão Brasil, com período de intercâmbio na l'Université d'Orléans, Orléans, França, pelo programa Ciências sem Fronteiras.

Título: Extração por micro-ondas: Uma Alternativa para Extração de Fitoquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Sigfrido Gallegos Olea

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2022 – 2022: Comunicação e Escrita Científica (online). (Carga horária: 4:30h). American Chemical Society, Estados Unidos.

2021 – 2021: Comunicação e Escrita Científica (online). (Carga horária: 4:30h). American Chemical Society, Estados Unidos.

2020 – 2020: Curso preparatório online para a prova de proficiência TOEFL ITP. (Carga horária: 32h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

2012 – 2012: Coleta e preservação de amostras ambientais. (Carga horária: 15h). Universidade Federal do Maranhão, UFMA, Brasil.

2010 – 2010: Tecnologia de Biocombustíveis. (Carga horária: 4h). Universidade Federal do Maranhão, UFMA, Brasil.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A) Artigos completos publicado em periódicos

1. LIMA, KARLA V.L.; DE JESUS, JANY H.F.; NOGUEIRA, RAQUEL F.P. Occurrence of antibiotics in aqueous matrices: An outlook about the situation in Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. XX, p. XXX, 2024.
2. LIMA, KARLA V.L.; DE JESUS, JANY H.F.; BRONZEL JUNIOR, JOÃO L.; NOGUEIRA, RAQUEL F.P. Is natural solar photolysis effective for the removal of antibiotics and pathogens from waste stabilization pond? *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. XX, p. XXX, 2024.
3. DE JESUS, JANY H.F.; LIMA, KARLA V.L.; HAMMER, PETER; NOGUEIRA, RAQUEL F. P. Wastewater sludge recycling: An efficient catalyst for photo-Fenton degradation of antibiotics and effluent disinfection. *Chemical Engineering Journal*, v. 467, p. 143380, 2023.
4. DE JESUS, JANY H.F.; LIMA, KARLA V.L.; PUPO NOGUEIRA, RAQUEL F. Copper-containing magnetite supported on natural clay as a catalyst for heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics in WWTP effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, p. 107765, 2022.
5. LIMA, KARLA V.L.; EMÍDIO, ELISSANDRO S; PUPO NOGUEIRA, RAQUEL F; VASCONCELOS, NAZARÉ DO SOCORRO L.S; ARAÚJO, ADRIANA B . Application of a stable Ag/TiO₂ film in the simultaneous photodegradation of hormones. *Journal of chemical technology and biotechnology*, v. 95, p. 2656-2663, 2019.

1. Participações em eventos científicos

1. XXI B-MRS Meeting. 2023.
2. 46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2023.
3. Congresso Brasileiro de Divulgação Científica. 2021.
4. Semana Online Científica de Educação. 2021.
5. XII Workshop de Quimiometria. 2021.
6. III Workshop INCT DATREM. 2020
7. 58º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. 2018.
8. Semana Nacional de Ciência e Tecnologia. 2018.
9. 64º Reunião Anual da SBPC. 2012.
10. ENEQUI - Encontro de Estudantes de Química. 2012.
11. II Semana de Química. 2012.
12. 51º Congresso Brasileiro Química. 2011.
13. I Semana de Química. 2011.

2. Trabalhos publicados em Anais de Eventos Científicos

1. JESUS, J. H. F.; LIMA, K. V. L.; NOGUEIRA, R. F. P. Recycling WWTP Sludge as an Efficient and Reusable Magnetic Catalyst for Heterogeneous Photo-Fenton Degradation of Antibiotics. 11th European Conference on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA11), 2022, Turin. BOOK OF ABSTRACTS, 2022. v. 1. p. 654-655.
2. JESUS, J. H. F.; LIMA, K. V. L.; NOGUEIRA, R. F. P. Natural Solar Photolysis of Antibiotics in Waste Stabilisation Pond Samples. 11th European Conference on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA11), 2022, Turim. BOOK OF ABSTRACTS, 2022. v. 1. p. 693-694.
3. LIMA, K. V. L.; EMÍDIO, E. S. ; NOGUEIRA, R. F. P. ; ARAÚJO, A. B. Influência do peróxido de hidrogênio na degradação de hormônios em água por fotocatalise heterogênea via Ag/TiO₂ imobilizado. 58º Congresso Brasileiro de Química, 2018.
4. LIMA, K. V. L.; LEAL, J. P.; BEZERRA, C. W. B.; BEZERRA, S. A. A.; SILVA, H. A. S. Identificação da Estequiometria do Complexo de Alumínio com o Auritrincarboxilato de Amônio (Ata) como Ligante, através do Método de Job. 64ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência - SBPC, 2012, São Luís. Anais/Resumos da 64ª Reunião Anual da SBPC (ISSN nº 2176-1221), 2012. v.

3. Trabalhos Apresentados

1. LIMA, K. V. L.; SOUSA, E. M. L.; LIMA, D. L. D.; CALISTO, V.; NOGUEIRA, R. F. P. Magnetic activated carbon for improving the removal of antibiotics from water by heterogeneous solar photo-Fenton. XXI B-MRS Meeting. 2023.
2. JESUS, J. H. F.; LIMA, K. V. L.; NOGUEIRA, R. F. P. Removing antibiotics from water via solar photo-Fenton using cobalt containing magnetite. XXI B-MRS Meeting. 2023.
3. JESUS, J. H. F.; LIMA, K. V. L.; SERGE, N. M. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Application of the Fenton process for antibiotics degradation in effluents from wastewater treatment plant and disinfection. IV Workshop INCT DATREM. 2023.
4. LIMA, K. V. L.; JESUS, J. H. F.; NOGUEIRA, R. F. P. Iron oxide supported on sand as a catalyst for solar photo-Fenton degradation of antibiotics. 46^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2023.
5. JESUS, J. H. F.; LIMA, K. V. L.; NOGUEIRA, R. F. P. Occurrence of antibiotics in aqueous matrices: an outlook about the situation in Brazil. 2023. 46^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2023.
6. COSTA-SERGE, N. M.; GONCALVES, R. G. L.; LIMA, K. V. L.; HAMMER, P.; NOGUEIRA, R. F. P. Effect of heat treatment on the catalytic activity of CuMgFe-LDH for Fenton degradation. XX B-MRS Meeting. 2022.
7. JESUS, J. H. F.; LIMA, K. V. L.; NOGUEIRA, R. F. P. Copper containing magnetite supported on natural clay as a catalyst for heterogeneous Fenton and photo-Fenton degradation of trimethoprim and sulfamethoxazole. XIX B-MRS Meeting. 2021.
8. LIMA, K. V. L.; SERGE, N. M. C.; EMÍDIO, E. S.; UBILLUS, M. A. R.; ROJAS-MANTILLA, H. D.; LIMA, A. S.; KISEN, C. Y.; AYALA-DURAN, S. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação do antibiótico sulfametoxazol por foto-Fenton heterogêneo mediada por diferentes catalisadores. III Workshop INCT DATREM. 2020.
9. LIMA, K. V. L.; EMÍDIO, E. S.; NOGUEIRA, R. F. P.; ARAÚJO, A. B. Otimização de um sistema fotocatalítico para degradação de estrógenos em água. Semana Nacional de Ciência e Tecnologia. 2018.

4. Outras participações

1. Avaliador no XXXIV Congresso de Iniciação Científica da Unesp- IQ/Araraquara. 2023. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.
2. Avaliador no XXXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp- IQ/Araraquara. 2022. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.
3. Avaliador no XXXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp- IQ/Araraquara. 2020. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

5. Prêmios e títulos

1. Trabalho destaque na Área de Tratamento do VI Workshop INCT-DATREM, 2023.
2. Best three posters, 11th European Conference on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, 2022.
10. Terceiro melhor pôster na Área Ciências Exatas e Naturais, Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, 2018.

IDIOMAS

Francês: Compreende Bem, Fala Bem, Lê Bem, Escreve Razoavelmente.

Inglês: Compreende Bem, Fala Razoavelmente, Lê Bem, Escreve Razoavelmente.

Espanhol: Compreende Razoavelmente, Fala Pouco, Lê Razoavelmente, Escreve Pouco.

Aos meus pais, Maria Lúcia e José Carlos, por me ensinarem a ser forte, honesta e resiliente, características essenciais para se alcançar grandes sonhos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus amados pais, José Carlos Ferreira Lima e Maria Lúcia Leite Lima, expresso minha profunda gratidão pelo apoio incondicional ao longo desta jornada desafiadora.

Ao meu melhor amigo e esposo, Igor Luis Coelho Sousa, agradeço por seu incentivo. Mesmo nos momentos em que a distância física nos separava, sua presença constante ao meu lado foi fundamental.

À Prof^a. Dr^a. Raquel Fernandes Pupo Nogueira, minha orientadora, manifesto meu reconhecimento pelos ensinamentos, paciência e por ter me acolhido como sua aluna. Sua orientação foi crucial para meu desenvolvimento acadêmico.

À Universidade de Aveiro, à pessoa da Prof^a. Dr^a Vânia Maria Amaro Calisto e Diana Luísa Duarte de Lima, pela orientação e ensinamentos durante meu estágio.

Ao meu amigo Edelson Dias por estar sempre disponível com sua amizade e apoio constante.

A todos os membros do grupo LaPOA, sejam os que já passaram ou os que permanecem, pelo companheirismo que tornou esta jornada mais leve.

A todos que, mesmo não sendo mencionados aqui, contribuíram de alguma forma para o sucesso desta etapa crucial em minha vida profissional. O apoio de cada um foi fundamental, e sou imensamente grata.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com financiamento de bolsa de estudos pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), no âmbito do Programa Capes-PrInt, processo nº 88887.310463/2018-00, mobilidade nº 88887.695917/2022-00.

“A experiência não permite nunca
atingir a certeza absoluta. Não devemos
procurar obter mais que uma probabilidade.”

Bertrand Russell

RESUMO

A presente tese aborda a problemática da presença dos antibióticos sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP) em águas, com foco na análise da contribuição da fotólise solar desses fármacos e em estratégias de remoção com a aplicação de diferentes catalisadores no processo foto-Fenton sob irradiação solar. Dividida em três capítulos, cada parte da pesquisa explorou abordagens específicas para compreender e mitigar a persistência desses compostos na matriz aquática. No primeiro capítulo, a fotólise natural dos antibióticos SMX e TMP foi investigada em amostras coletadas em lagoa de sedimentação. Os resultados indicaram que a fotólise ocorre mais lentamente em pH 7. Experimentos com a adição de fotossensibilizadores demonstraram potencializar a fotólise indireta do TMP, enquanto o SMX é mais suscetível à fotólise direta. Embora a exposição solar tenha efeitos na fotólise e desinfecção da matriz, concluiu-se que, devido ao tempo prolongado necessário de exposição solar, processos complementares são indispensáveis para uma degradação completa dos antibióticos. O segundo capítulo concentrou-se na aplicação de óxido de ferro suportado em areia (OFSA) para a degradação dos antibióticos por meio do processo foto-Fenton. A otimização de parâmetros, evidenciou que o OFSA é mais eficiente em pH 3, com uma dose de catalisador e concentração de H_2O_2 de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e 10 mmol L^{-1} , respectivamente. O catalisador demonstrou maior eficiência sob radiação solar em comparação com UV artificial, com aplicação em efluente de estação de tratamento de esgoto, destacando sua viabilidade em condições ambientais. O terceiro capítulo explorou a aplicação de biocarvão magnético (BCM) para a remoção de SMX e TMP na água. O BCM, sintetizado na presença de sal de ferro em uma única etapa, mostrou alta magnetização, evidenciando a presença de ferro em sua composição. O BCM revelou-se altamente eficiente, removendo os antibióticos em apenas 20 minutos em pH próximo ao neutro. A avaliação da contribuição de diferentes processos na remoção dos antibióticos destacou a influência principalmente do processo de $\text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$, adsorção, Fenton e foto-Fenton, ressaltando a complexidade do processo de remoção. A aplicação do BCM em água de rio e em reator de fluxo, mostrou a eficiência do material para remoção dos antibióticos em uma matriz real, sob radiação solar. A identificação de produtos de degradação confirmou a ocorrência de processo de degradação e não somente adsorção dos antibióticos. Em geral, os resultados deste estudo mostraram que processos naturais como a fotólise não são suficientes para remoção de antibióticos das matrizes aquáticas, indicando a necessidade de métodos complementares para mitigar esse tipo de contaminação. Os materiais OFSA e BCM se mostraram promissores, mesmo com suas limitações. O OFSA, por exemplo, foi eficiente em pH 7 em água ultrapura, mas em efluente de ETE só foi eficiente em pH 3,0, destacando a importância do ajuste do pH do meio antes da aplicação do processo. O BCM, foi muito eficaz em pH próximo ao neutro, com rápida remoção dos antibióticos e de seus produtos de degradação.

Palavras-chave: fotodegradação; antibióticos; óxido de ferro; areia; biocarvão.

ABSTRACT

This thesis addresses the issue of the presence of the antibiotics sulfamethoxazole (SMX) and trimethoprim (TMP) in water, focusing on analyzing the contribution of natural solar photolysis of these drugs and on removal strategies using different catalysts in the photo-Fenton process under solar irradiation. Divided into three chapters, each part of the research explored specific approaches to understand and mitigate the persistence of these compounds in the aquatic matrix. In the first chapter, the natural photolysis of the antibiotics SMX and TMP was investigated in sedimentation pond samples. The results indicate that photolysis occurs more slowly under pH 7. Experiments with the addition of photosensitizers showed the potential to enhance the indirect photolysis of TMP, whereas SMX is more susceptible to direct photolysis. Although solar exposure affects photolysis and matrix disinfection, it was concluded that because of the prolonged exposure time required, complementary processes are indispensable for complete degradation of the antibiotics. The second chapter focuses on the application of iron oxide supported on sand (IOSS) for antibiotic degradation through the photo-Fenton process. Optimization of parameters revealed that IOSS is most efficient at pH 3, with catalyst dose and H_2O_2 concentrations of 0.5 g L^{-1} and 10 mmol L^{-1} , respectively. The catalyst demonstrated higher efficiency under natural solar radiation compared to artificial UV, with application in effluent from sewage treatment plants, highlighting its viability in environmental conditions. The third chapter explored the application of magnetic biochar (MBC) for SMX and TMP removal from water. MBC, which was synthesized in the presence of iron salt in a single step, showed high magnetization, indicating the presence of iron in its composition. MBC proved highly efficient, removing antibiotics in just 20 min at near-neutral pH. Evaluation of the contribution of different processes to antibiotic removal highlighted the influence mainly of the UV + H_2O_2 process, adsorption, Fenton, and photo-Fenton, emphasizing the complexity of the removal process. The application of MBC in river water and in a flow reactor demonstrated the material's efficiency in removing antibiotics in a real matrix under natural solar radiation. Identification of degradation products confirmed the occurrence of degradation processes and not just the adsorption of antibiotics. Overall, the results showed that natural processes such as photolysis are not sufficient for antibiotic removal from aquatic matrices, indicating the need for complementary methods to mitigate this type of contamination. The IOSS and MBC materials showed promise despite their limitations. For example, IOSS was efficient at pH 7 in ultrapure water, but in sewage treatment plant effluent, it was only effective at pH 3.0, highlighting the importance of adjusting the pH of the medium before process application. MBC was very effective at near-neutral pH, with rapid removal of antibiotics and their degradation products.

Keywords: photodegradation; antibiotics; iron oxide; sand; biochar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rota de entrada de antibióticos em corpos d'água.....	26
Figura 2: Sistema para estudo de fotólise solar.....	43
Figura 1.1: Cromatograma da solução mista dos antibióticos contendo 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e de TMP, separados em coluna Luna Ômega Polar C18, proporção da fase móvel de 25/75 (metanol/ácido fórmico 0,1%), vazão em 0,8 mL min ⁻¹ , volume de injeção de 40 μL , e temperatura de 40 °C.....	49
Figura 1.2: Curva analítica para sulfametoxazol e trimetoprima em água (A) e efluente (B) e gráfico de linearidade para os dois antibióticos SMX (C) e TMP (D).....	50
Figura 1.3: Sistema de exposição dos vials contendo solução dos antibióticos SMX e TMP (500 $\mu\text{g L}^{-1}$) em água e efluente durante experimento de fotólise solar.....	51
Figura 1.4: Decaimento da concentração dos antibióticos SMX e TMP em água (A) e efluente (B) em função da dose de radiação acumulada (kJ mol^{-2}). Concentração inicial dos fármacos: 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, pH sem ajuste.....	52
Figura 1.5: Efeito do pH 4,1 (-■-) e pH 7,2 (-■-) no fotólise solar de SMX e TMP (A e B) em amostras de lagoa de sedimentação, espectros de absorção de SMX e TMP em função do pH (C e D) e graficos de especiação dos antibióticos (E e F).....	53
Figura 1.6: Comparação da fotólise de SMX e TMP em água (-●-) e na presença de NO_3^- (-●-) e AH (-●-) em água ultrapura. Condições: 10 mg L^{-1} de NO_3^- , 143 mg L^{-1} de AH, 10 mmol L^{-1} de isopropanol e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e TMP em pH 7,2.....	56
Figura 1.7: Comparação da fotólise de SMX e TMP em LS (-●-) e na presença de isopropanol (-●-) em LS. Condições: 10 mg L^{-1} de NO_3^- , 143 mg L^{-1} de AH, 10 mmol L^{-1} de isopropanol e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e TMP em pH 7,2.....	57
Figura 1.8: Comparação da fotólise de SMX e TMP em água ultrapura (-●-) e em amostras de LS (-●-). Condições: 10 mg L^{-1} de NO_3^- , 143 mg L^{-1} de AH, 10 mmol L^{-1} de isopropanol e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e TMP em pH 7,2.....	58
Figura 1.9: Variabilidade do fotoperíodo ao longo do ano para diferentes latitudes.....	60

Figura 1.10: Fotoprodutos identificados durante a fotólise do TMP: Estruturas e m/z dos íons protonados. Condições: 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de TMP, pH 7,2.....	61
Figura 1.11: Fotoprodutos identificados durante a fotólise do SMX: Estruturas e m/z dos íons protonados. Condições: 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX; pH 7,2.....	62
Figura 1.12: Inativação de patógenos em amostras de lagos de sedimentação por irradiação solar (-●-) e controles no escuro (-●-).....	63
Figura 2.1: Aspecto do material durante as etapas de síntese: areia lavada com HCl (a), areia mais ferro antes do tratamento térmico (b) e OFSA (c).....	70
Figura 2.2: Difrátograma do OFSA e dos padrões de hematita e quartzo.....	75
Figura 2.3: Potencial Zeta em função do pH do catalisador OFSA.....	76
Figura 2.4: Imagens de MEV e gráficos EDS da areia pura e do catalisador OFSA antes e pós o uso em 5 ciclos de foto-Fenton.....	77
Figura 2.5: Espectros de XPS de O 1s, Si 2p e Fe 2p da areia pura e do OFSA antes e após a aplicação no processo foto-Fenton.....	79
Figura 2.6: Efeito da variação da dose do OFSA (0,25 g L^{-1} (-▲-), 0,50 g L^{-1} (-▲-) e 0,75 g L^{-1} (-▲-)) na degradação dos antibióticos SMX e TMP. Condições: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de TMP e SMX, 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , radiação UV e pH 3,0.....	81
Figura 2.7: Efeito da concentração de H_2O_2 (2,5 mmol L^{-1} (-▲-), 5,0 mmol L^{-1} (-▲-) e 10,0 mmol L^{-1} (-▲-)) na degradação dos antibióticos SMX e TMP. Condições: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de TMP e SMX, 0,5 g L^{-1} de catalisador, radiação UV e pH 3,0.....	83
Figura 2.8: Efeito pH inicial (7,0 (-▲-), 5,0 (-▲-) e 3,0 (-▲-)) na degradação dos antibióticos SMX e TMP. Condições: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de TMP e SMX, 0,5 g L^{-1} de OFSA, radiação UV e 10 mmol L^{-1} de H_2O_2	84
Figura 2.9: Avaliação da contribuição dos processos de adsorção (-▲-), fotólise (-▲-), fotocatálise (-▲-), Fenton (-▲-), peroxidação fotoassistida (-●-) e foto-Fenton (-●-) na degradação dos antibióticos SMX e TMP. Condições: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de TMP e SMX, 0,5 g L^{-1} de OFSA, radiação UV, 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e pH 3,0.....	86
Figura 2.10: Efeito da presença de inibidores de radical $\text{HO}^\bullet$ na degradação dos antibióticos SMX e TMP. Experimento em água (-▲-), águas + isopropanol (-■-) e água + tert-butanol (-●-). (Condições: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de TMP e SMX, 0,5 g L^{-1} de catalisador, radiação UV, 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e pH 3,0.....	87

Figura 2.11: Concentração acumulada de 7-hydroxicumarina gerada durante reação de foto-Fenton utilizando ARF como catalisador. Condições: 0,5 g L ⁻¹ de catalisador, radiação UV, 10 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ e pH 3,0.....	88
Figura 2.12: Porcentagem de degradação dos antibióticos SMX (■) e TMP (■) utilizando OFSA durante 5 ciclos de processo foto-Fenton. Condições: 200 µg L ⁻¹ de TMP e SMX, 0,5 g L ⁻¹ de catalisador, radiação UV, 10 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ e pH 3,0.....	89
Figura 2.13: Aplicação de OFSA em processo foto-Fenton em efluente de ETE enriquecido com SMX e TMP em diferentes valores de pH. Condições: 200 µg L ⁻¹ de TMP e SMX, 0,5 g L ⁻¹ de catalisador, radiação UV, 10 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂	90
Figura 2.14: Aplicação de OFSA em processo foto-Fenton para degradação de SMX e TMP em efluente fortificado utilizando lâmpada UV (-●-) e radiação solar (-○-). Condições: 200 µg L ⁻¹ de TMP e SMX, 0,5 g L ⁻¹ de catalisador, radiação solar natural, 10 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ e pH 3,0.....	94
Figura 3.1: Etapas de síntese: precursor moído (a), impregnação, precursor mais KOH e FeCl ₃ (b), após secagem (c), BCM após pirólise (d) e BCM após lavagem, secagem e peneiramento (e).....	101
Figura 3.2: Reator em fluxo sob radiação solar. Retirado de Silva et al. (2024).....	106
Figura 3.3: Padrões de difração de raios-X do BCM (A) e potencial zeta do BCM em função do pH (B).....	109
Figura 3.4: Imagens de MEV do catalisador BCM antes e pós o uso em foto-Fenton.....	110
Figura 3.5: Espectros de XPS de C 1s, O 1s, N 1s e Fe 2p do BCM antes e após a aplicação no processo foto-Fenton.....	111
Figura 3.6: Remoção de SMX (■) e TMP (■) em 10 minutos de processo foto-Fenton, com diferentes doses de BCM e consumo de H ₂ O ₂ (-●-). Condições: SMX e TMP a 200 µg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ a 5 mmol L ⁻¹ e pH 8,0.....	114
Figura 3.7: Comparação da eficiência de remoção de SMX e TMP após 15 min, utilizando diferentes processos. Condições: SMX e TMP a 200 µg L ⁻¹ , BCM a 0,25 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ a 5 mmol L ⁻¹ e pH 8,0.....	116
Figura 3.8: Remoção de SMX (A) e TMP (B) pelo processo de fotólise (-●-), peroxidação fotoassistida (-●-), adsorção (-●-), fotocatalise (-●-), Fenton (-●-) e foto-	

Fenton (-●-). Condições: SMX e TMP 200 µg L ⁻¹ , BCM 0,25 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ 5 mmol L ⁻¹ e pH 8,0.....	118
Figura 3.9: Cinética de remoção de SMX (A) e TMP (B) para os processos Fenton (●) e foto-Fenton (●). Ajustes aos modelos cinéticos de primeira ordem (linha tracejada) e modelo BMG (linha contínua) são representados juntamente com os resultados experimentais correspondentes. Condições: SMX e TMP 200 µg L ⁻¹ , BCM 0,25 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ 5 mmol L ⁻¹ e pH 8,0.....	119
Figura 3.10: Remoção de SMX (■) e TMP (■) em 20 minutos por processo foto-Fenton, adsorção e foto-Fenton na presença dos inibidores de radical HO•. Condições: SMX e TMP a 200 µg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ a 5 mmol L ⁻¹ e pH 8,0.....	124
Figura 3.11: Testes de reutilização do BCM para a remoção simultânea de SMX e TMP pelos processos de foto-Fenton (■) e adsorção (■) ao longo de 5 ciclos. Condições: SMX e TMP 200 µg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ 5 mmol L ⁻¹ , BCM 0,25 g L ⁻¹ e pH 8,0.....	126
Figura 3.12: Decaimento da concentração dos antibióticos SMX (-●-) e TMP (-●-) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de água tratada durante processo foto-Fenton (A) e em função do tempo durante controle de adsorção no escuro (B). Condições: SMX e TMP 200 µg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ 5 mmol L ⁻¹ , BCM 0,25 g L ⁻¹ e pH 8,0.....	128
Figura 3.13: Vias de degradação propostas de SMX por meio do processo de foto-Fenton usando BCM como catalisador. Condições: SMX 10 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ 5 mmol L ⁻¹ , BCM 0,25 g L ⁻¹ e pH 8,0.....	130
Figura 3.14: Vias de degradação propostas de TMP por meio do processo de foto-Fenton usando BCM como catalisador. Condições: TMP 10 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ 5 mmol L ⁻¹ , BCM 0,25 g L ⁻¹ e pH 8,0.....	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados de ocorrência dos antibióticos SMX e TMP em matrizes aquáticas, em diferentes países.....	28
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do SMX e TMP.....	30
Tabela 1.1: Parâmetros variados durante a etapa de otimização do método de quantificação dos antibióticos SMX e TMP em HPLC/DAD.....	45
Tabela 1.2: Parâmetros analíticos: limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), coeficiente de correlação (r), faixa linear e equação da reta para SMX e TMP em água ultrapura.....	50
Tabela 1.3: Parâmetros cinéticos para a fotólise solar de SMX e TMP em pH 7.2 em água ultrapura, e amostras de LS, e na presença de NO_3^- , AH e isopropanol.....	55
Tabela 2.1: Composição química determinada por análise de FRX da areia lavada, antes da síntese, e da areia após suporte de ferro (OFSA).....	75
Tabela 2.2: Porcentagem atômica de elementos na areia pura e no OFSA antes e após aplicação no processo foto-Fenton.....	80
Tabela 2.3: Parâmetros cinéticos para a degradação de SMX e TMP em pH 3.0 em água ultrapura, e efluente de ETE por processo foto-Fenton.....	91
Tabela 3.1: Porcentagem atômica de elementos no BCM antes e após aplicação no processo foto-Fenton.....	113
Tabela 3.2: Resultados das análises de área específica, morfologia de poros e análise por magnetômetro de amostra vibrante para o MAC.....	113
Tabela 3.3: Parâmetros de ajuste (constante de velocidade de primeira ordem (k), decaimento inicial de remoção do modelo BMG (1/m) e capacidade máxima de remoção (1/b), e coeficiente de correlação (R^2)) obtidos nos processos Fenton e foto-Fenton para SMX e TMP.....	119
Tabela 3.4: Comparação de alguns materiais aplicados como catalisadores em processos foto-Fenton e Fenton para a remoção de SMX e TMP da água.....	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
OMS	Organização Mundial de Saúde
DDD	Dose diária definida
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EU	União Europeia
TMP	Trimetoprima
SMX	Sulfametoxazol
POA	Processos Oxidativos Avançados
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Manta de Lodo de Fluxo Ascendente)
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ERO	Espécie Reativa de Oxigênio
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
LS	Lagoa de Sedimentação
DAD	Diode Array Detector (Detector de Arranjo de Diodo)
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
E_g	Energia de banda proibida
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
OFSA	Óxido de Ferro Suportado em Areia
BCM	Biocarvão Magnético
K_{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
S_w	Solubilidade em água
k	Constante cinética
FRX	Fluorescência de raio X

HPLC	High-performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)
LC-MS/MS	Cromatografia Líquida acoplada a espectrômetro de massas em modo <i>tandem</i>

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	25
Uso e destinos dos antibióticos no ambiente	25
<i>Antibióticos sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP)</i>	26
<i>Impacto da presença de antibióticos no ambiente aquático</i>	30
Processo Fenton como processo complementar para remoção de antibióticos das ETE	31
<i>Materiais usados como catalisadores em processo foto-Fenton heterogêneo</i>	33
OBJETIVO GERAL	36
CAPÍTULO 1: CONTRIBUIÇÃO DA FOTÓLISE SOLAR NA DEGRADAÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS SMX E TMP EM AMOSTRAS DE LAGOA DE SEDIMENTAÇÃO ..	37
1.1 INTRODUÇÃO	38
1.1.1 Sistemas de lagoas aplicados em ETE	38
1.1.2 Processo de fotólise solar	39
1.2 OBJETIVOS	41
1.3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
1.3.1 Reagentes	41
1.3.2 Coleta das amostras da lagoa de sedimentação (LS)	41
1.3.3 Experimentos de fotólise solar	42
<i>1.3.3.1 Efeito do pH na fotólise</i>	44
<i>1.3.3.2 Efeito de nitrato, ácido húmico, fotólise indireta e da matriz</i>	44
1.3.4 Métodos analíticos	44
<i>1.3.4.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - HPLC</i>	44
<i>1.3.4.2 Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas - LC-MS/MS</i> .	
.....	46
<i>1.3.4.3 Avaliação da desinfecção</i>	48
1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
1.4.1 Métodos cromatográficos	48
1.4.2 Ensaios preliminares de fotólise solar	51
1.4.3 Efeito do pH na fotólise	52
1.4.4 Influência do nitrato, ácido húmico, fotólise indireta e da matriz	55
1.4.5 PRODUTOS DE FOTÓLISE SOLAR DOS ANTIBIÓTICOS	60

1.4.6	DESINFECÇÃO	63
1.5	CONCLUSÃO	64
CAPÍTULO 2: PROCESSO FOTO-FENTON PARA DEGRADAÇÃO DE SMX E TMP EM EFLUENTE DE ETE UTILIZANDO ÓXIDO DE FERRO SUPORTADO EM AREIA COMO CATALISADOR		
2.1	INTRODUÇÃO	67
2.2	OBJETIVOS	68
2.3	MATERIAIS E MÉTODOS	68
2.3.1	Reagentes	68
2.3.2	Preparo de catalisador de óxido de ferro suportado em areia	69
2.3.3	Caracterização do catalisador OFSA	70
2.3.4	Experimentos de degradação por processo foto-Fenton	71
2.3.4.1	<i>Efeito da dose do catalisador, concentração de H_2O_2 e do pH</i>	71
2.3.4.2	<i>Experimentos de reuso do catalisador de OFSA</i>	72
2.3.4.3	<i>Efeito da inibição do radical $HO^\bullet$</i>	72
2.3.4.4	<i>Aplicação em efluente de ETE e foto-Fenton solar</i>	72
2.3.5	Análises químicas	73
2.3.5.1	<i>Quantificação de radicais $HO^\bullet$ gerados durante o processo foto-Fenton com OFSA</i>	73
2.3.5.2	<i>Determinação de peróxido de hidrogênio residual</i>	74
2.3.5.3	<i>Determinação de ferro solúvel total</i>	74
2.3.5.4	<i>Quantificação dos antibióticos por HPLC-DAD-UV</i>	74
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
2.4.1	Caracterizações	75
2.4.2	Experimentos de degradação	81
2.4.2.1	<i>Efeito da dose do catalisador, concentração de H_2O_2 e do pH</i>	81
2.4.2.2	<i>Efeito da inibição do radical $HO^\bullet$ e sua geração durante processo foto-Fenton</i>	86
2.4.2.3	<i>Estudo de reuso e estabilidade do OFSA</i>	88
2.4.2.4	<i>Aplicação do catalisador em efluente da ETE de Araraquara e foto-Fenton solar</i>	90
2.5	CONCLUSÃO	94

CAPÍTULO 3: BIOCARVÃO MAGNÉTICO COMO CATALISADOR EM PROCESSO FOTO-FENTON PARA REMOÇÃO DE SMX E TMP DE ÁGUA	96
3.1 INTRODUÇÃO	97
3.2 OBJETIVOS	100
3.3 MATERIAS E MÉTODOS	100
3.3.1 Reagentes	100
3.3.2 Síntese do biocarvão magnético (BCM)	101
3.3.3 Caracterização do catalisador BCM	102
3.3.4 Aplicação de catalisador bcm em processo foto-Fenton	103
3.3.4.1 <i>Avaliação da contribuição de diferentes processos na remoção de SMX e TMP usando BCM e estudo da cinético</i>	104
3.3.4.2 <i>Efeito da inibição do radical HO•</i>	104
3.3.4.3 <i>Experimentos de reuso do catalisador de OFSA</i>	105
3.3.4.4 <i>Aplicação do BCM em água superficial utilizando sistema de reator de fluxo sob radiação solar</i>	105
3.3.5 Análises químicas	107
3.3.5.1 <i>Determinação de peróxido de hidrogênio residual</i>	107
3.3.5.2 <i>Determinação de ferro solúvel</i>	107
3.3.5.3 <i>Quantificação dos antibióticos por HPLC-UV</i>	107
3.3.5.4 <i>Identificação dos produtos de degradação por Cromatografia Líquida de Ultraeficiência Acoplada a Espectrometria de Massas (LC-MS/MS)</i>	108
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
3.4.1 Caracterizações	109
3.4.2 Aplicação de catalisador bcm em processo foto-Fenton	114
3.4.2.1 <i>Efeito da dose de BCM</i>	114
3.4.2.2 <i>Avaliação da contribuição de diferentes processos na remoção de SMX e TMP usando BCM e estudo cinético</i>	115
3.4.2.3 <i>Efeito da inibição do radical HO•</i>	124
3.4.2.4 <i>Estudo de reuso do BCM</i>	125
3.4.2.5 <i>Aplicação do BCM em água superficial utilizando sistema de reator de fluxo sob radiação solar</i>	127
3.4.2.6 <i>Produtos de degradação</i>	128
3.5 CONCLUSÃO	132

CONCLUSÃO GERAL	133
PERSPECTIVAS	136
REFERÊNCIAS	137
APÊNDICE A – DADOS DE CARACTERIZAÇÃO DO LAGOA DE SEDIMENTAÇÃO E EFLUENTE DA ETE DE ARARAQUARA.	156
APÊNDICE B – DADOS SOBRE OS PRODUTOS DE SMX E TMP DETECTADOS DURANTE FOTÓLISE SOLAR.	157
APÊNDICE C – RESULTADOS DE XPS DOS ESPECTROS DECONVOLUÍDOS DE ALTA RESOLUÇÃO C 1s, N 1s, O 1s E Fe 2p _{3/2} PARA OFSA e BCM ANTES E DEPOIS DE APLICAÇÕES NO PROCESSO FOTO-FENTON.	158
APÊNDICE D – CROMATOGRAMA E ESPECTROS ESI(+)-MS E DADOS SOBRE OS PRODUTOS DE SMX E TMP DETECTADOS DURANTE PROCESSO FOTO-FENTON COM BCM.....	160

INTRODUÇÃO GERAL

Uso e destinos dos antibióticos no ambiente

No Brasil, a indústria farmacêutica faturou R\$ 131,2 bilhões em 2022, impulsionada pela comercialização de medicamentos (ANVISA, 2022). Dentre esses produtos, estão os antibióticos, agentes antimicrobianos naturais ou sintéticos, com capacidade de matar ou inibir o crescimento de bactérias e outros microrganismos (Kovalakova *et al.*, 2020).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), o Brasil configura um dos maiores consumidores globais de antibióticos (WHO, 2018). Só no ano de 2016, o país atingiu a marca de 2.225 toneladas de antibióticos utilizados, consolidando-se como o principal consumidor mundial desses agentes terapêuticos em termos absolutos, com uma dose diária definida (DDD) de 1.724 milhões (WHO, 2018). Esses fármacos são usados não apenas no tratamento de infecções na medicina humana, mas também na medicina veterinária e na promoção do crescimento e prevenção de doenças na pecuária (Kovalakova *et al.*, 2020; Starling *et al.*, 2019).

Globalmente, esses medicamentos também estão entre os mais consumidos. Conforme um estudo conduzido por Klein *et al.* (2018), entre os anos 2000 e 2015, o consumo mundial de antibióticos aumentou em impressionantes 65% e, a menos que políticas significativas sejam implementadas, estima-se que o consumo global de antibióticos crescerá em mais 15% até o ano de 2030.

O uso indiscriminado de antibióticos tem consequências diretas em sua presença no ambiente aquático, agravada pela limitada capacidade metabólica dos seres humanos, (Guo *et al.*, 2017), ineficiência das Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) em remover esses compostos, juntamente com a descarga de esgoto não tratado em corpos d'água e o descarte inadequado de medicamentos (Starling *et al.*, 2019).

Os resíduos provenientes desses medicamentos, sejam eles oriundos da indústria farmacêutica, da pecuária, de esgotos domésticos ou hospitalares, como ilustrado na Figura 1, frequentemente acabam alcançando as ETE. Entretanto, essas estações nem sempre são capazes de efetuar a remoção completa desses compostos, pois em sua maioria, os processos usados nessas estações são aplicados

para remoção de macropoluentes como os sólidos suspensos, matéria orgânica, nitrogênio e fósforo. Dessa forma, os antibióticos persistem no efluente tratado e são liberados nos corpos d'água receptores (de Ilurdoz *et al.*, 2022; Gao *et al.*, 2022; Hernández *et al.*, 2019; Khasawneh; Palaniandy, 2021).



Figura 1: Rota de entrada de antibióticos em corpos d'água.

Fonte: retirado de Lima; Jesus e Nogueira, (2024).

Diversos trabalhos já documentaram a presença de antibióticos em diferentes matrizes aquáticas ao redor do mundo, inclusive no Brasil (Arsand *et al.*, 2020; Badmus *et al.*, 2018; Bianco *et al.*, 2022; Böger *et al.*, 2021; Fekadu *et al.*, 2019; Montagner *et al.*, 2019; Voigt *et al.*, 2020; Zraunig *et al.*, 2019). Um trabalho recente do grupo, revisou a ocorrência desses fármacos em matrizes aquáticas no Brasil, e mostrou a presença de 23 antibióticos em águas superficiais, efluente hospitalar e das ETE, água potável e do mar (Lima *et al.*, 2024).

Antibióticos sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP)

Entre os antibióticos encontrados em matrizes aquáticas no Brasil, o SMX foi o mais relatado e o encontrado em maior concentração em águas superficiais (>7000

ng L⁻¹) (Gomes *et al.*, 2022; Lima *et al.*, 2024). O SMX é um antibiótico do grupo das sulfonamidas, drogas antimicrobianas de amplo espectro. Esse composto é comumente utilizado na medicina humana, porém devido ao aumento da resistência bacteriana ao SMX, o seu uso combinado com o antibiótico TMP passou a ser mais usual (Prasannamedha; Kumar, 2020).

A combinação de SMX-TMP dá origem ao fármaco chamado Cotrimoxazol, também conhecido como Bactrim. Juntos esses antibióticos agem de forma sinérgica, interrompendo a síntese do ácido fólico, necessário para o crescimento bacteriano, e consequentemente combatendo a infecção bacteriana (Caron *et al.*, 2017; Masters *et al.*, 2003). Um dos problemas da utilização do Cotrimoxazol é que cerca de 10-30% do que é ingerido desse fármaco é excretado do corpo humano de forma inalterada chegando até as ETE, e posteriormente aos corpos d'água (Gao *et al.*, 2022; Hernández *et al.*, 2019; Masters *et al.*, 2003).

Como mostrado na Tabela 1, o SMX e o TMP já foram encontrados em diversos países em concentrações que variam de 4 até 53828 ng L⁻¹ e de 7 até 11383 ng L⁻¹, respectivamente. No Brasil o SMX foi encontrado até mesmo em água potável em concentração de 12,5 ng L⁻¹.

As concentrações dos antibióticos presentes no ambiente aquático no Brasil tendem a ser superiores às registradas em países como Alemanha, França e Espanha, ficando apenas atrás das concentrações observadas no Quênia e em Gana. Essa disparidade pode ser atribuída a diversos fatores, sendo um dos mais importantes a taxa de esgoto coletado e tratado.

No Brasil, apenas 55,8% da população possui acesso a coleta de esgoto (SNIS, 2023) e de acordo com dados divulgados pelas Nações Unidas, apenas 43% das águas residuárias domésticas no Brasil são tratadas com segurança, contrastando com os valores de 11% e 12% no Quênia e Gana, respectivamente. Em contrapartida, na Europa, a maioria dos países registra uma porcentagem superior a 70% (UN, 2021)

A insuficiência na coleta de esgoto contribui diretamente para o lançamento de fármacos no ambiente aquático, pois embora os processos aplicados nas ETE não removam totalmente estas substâncias, têm a capacidade de reduzir a concentração antes da descarga nas águas superficiais.

Tabela 1: Dados de ocorrência dos antibióticos SMX e TMP em matrizes aquáticas.

Matriz	Concentração máxima (ng L ⁻¹)		País	Referência
	SMX	TMP		
Efluente de ETE	1100	400	Alemanha	Voigt <i>et al.</i> (2020)
Água Superficial	47,5	17,8	Alemanha	Fisch <i>et al.</i> (2017)
Água Superficial	42,6	ni	Alemanha	Kötke <i>et al.</i> (2019)
Água Superficial	64	ni	Alemanha	Maier <i>et al.</i> (2015)
Efluente de ETE	510	ni		
Água superficial	7112,44	ni	Brasil	Gomes <i>et al.</i> (2022)
Água superficial	2420	60	Brasil	Sabino <i>et al.</i> (2021)
Água superficial	1800	ni	Brasil	Böger <i>et al.</i> (2021)
Água potável	12,5	ni	Brasil	Bianco <i>et al.</i> (2022)
Água superficial	184	84	Brasil	Arsand <i>et al.</i> (2020)
Água Superficial	467	ni	Brasil	Monteiro <i>et al.</i> (2016)
Água Superficial	9,91	322,98	Brasil	Rodrigues <i>et al.</i> (2014)
Efluente de ETE	1520	139	Espanha	Afonso-Olivares <i>et al.</i> (2017)
Efluente de ETE	10	7	Espanha	Collado <i>et al.</i> (2014)
Água Superficial	33	151	Espanha	Gracia-Lor <i>et al.</i> (2011)
Água Superficial	78,38	33,53	Espanha	López-Serna <i>et al.</i> (2010)
Efluente de ETE	140,48	65,92		
Água Superficial	1435	254	França	Tuc Dinh <i>et al.</i> (2011)
Água Superficial	15,5	25,8	França	Tlili <i>et al.</i> (2016)
Efluente de ETE	50	20	França	Zraunig <i>et al.</i> (2019)
Água Superficial	2861	820	Gana	Azanu <i>et al.</i> (2018)
Água Superficial	4	183	Inglaterra	Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> (2009)
Efluente de ETE	44	1218		
Efluente de ETE	185	39	Itália	Al Aukidy <i>et al.</i> (2012)
Água Superficial	53828	11383	Quênia	Fekadu <i>et al.</i> (2019)
Água Superficial	13765	2650	Quênia	Ngumba <i>et al.</i> (2016)
Efluente de ETE	3336	66		

ni = não informado

A remoção dos antibióticos nas ETE, que aplicam processos biológicos, pode ocorrer por hidrólise, fotólise, adsorção e biodegradação, sendo esses dois últimos os mais relevantes na remoção dos fármacos.

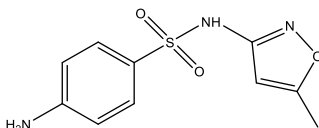
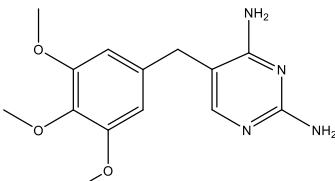
Na adsorção os antibióticos ficam retidos no lodo gerado na ETE. Esse é um processo fortemente influenciado pelas propriedades do lodo, uma vez que a presença de grupos funcionais nessa matriz pode facilitar a interação com os compostos. Além disso, as condições operacionais, como pH, temperatura e tempo de retenção do lodo, desempenham um papel crucial na eficiência da adsorção. A estrutura dos antibióticos também é um fator determinante, pois antibióticos com diferentes estruturas apresentam diferentes características físico-químicas, resultando em diferentes afinidades e interações com o lodo. Em função do pH, esses compostos podem estar na sua espécie neutra, catiônica ou aniônica, influenciando na interação eletrostática entre o composto e o lodo. O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) também é outro fator que influencia na adsorção. Valores de K_{ow} menores que 2,5 entre 2,5 e 4 e maiores que 4 indicam composto com baixa, média e alta capacidade de adsorção (Zhu *et al.*, 2021).

A biodegradação ocorre por meio de microrganismos que podem transformar os compostos químicos em produtos mais simples e menos tóxicos. Em ETE com presença de lodo, a biodegradação pode ser considerado um processo complementar à adsorção, uma vez que a eficiência da biodegradação depende da retenção do composto no lodo. O processo de biodegradação ocorre quando microrganismos convertem os compostos em produtos mais simples e menos tóxicos. Considerado o mecanismo responsável pela maior remoção dos compostos orgânicos nas ETE, a biodegradação ocorre principalmente em compostos retidos no lodo de esgoto o que proporciona mais tempo para a degradação microbiana, que é lenta. Compostos hidrofílicos podem escapar da ETE sem biodegradação pois permanecem na fase aquosa onde há menor presença de microrganismos (Tiwari *et al.*, 2017).

Quando usados combinados, os antibióticos SMX e TMP podem ser excretados e descartados juntos, porém podem ter destinos totalmente diferentes no ambiente. Conforme mostrado na Tabela 2, esses fármacos possuem características diferentes que como mencionado acima, podem influenciar os processos de remoção na ETE. Conforme destacado por Reis *et al.* (2020), o SMX é suscetível à fotólise,

bem como pode ser biodegradado por bactérias existentes em lodo ativado, enquanto o TMP demonstra resistência à biodegradação em lodo e é menos suscetível à fotólise que o SMX. Esse é um exemplo de como a remoção desses antibióticos do efluente é influenciada pelo processo adotado na ETE, além de outros fatores bióticos como a diversidade microbiana, e abióticos como, pH do meio, temperatura e tempo de residência na ETE.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do SMX e TMP.

Antibiótico	Sulfametoxazol	Trimetoprima
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃
Estrutura molecular		
Massa molar (g mol ⁻¹)	253,05	290,14
S _w (mg L ⁻¹)	610 ^a	400 ^b
pK _a	pK _{a1} : 1,8; pK _{a2} : 5,6 ^c	pK _{a1} : 3,2; pK _{a2} : 6,7 ^c
log K _{ow}	0,89 ^a	0,91 ^b

^a<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfamethoxazole#section=LogP> (acessado em 01.04.2023);

^b<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Trimethoprim#section=LogP> (acessado em 01.04.2023); ^c (Qiang; Adams, 2004)

Impacto da presença de antibióticos no ambiente aquático

Tanto o SMX como o TMP foram incluídos em 2020 na lista de vigilância da União Europeia, que monitora substâncias que podem representar risco significativo para o ambiente aquático (UE, 2020). A preocupação com a presença desses compostos em corpos d'água está baseada nos efeitos nocivos que esses fármacos podem desencadear em espécies não-alvos. Dentre eles, destacam-se a inibição de fotossíntese em algumas algas, alterações em cianobactérias, alterações no ciclo de nitrogênio e na metanogênese em alguns micro-organismos (Kovalakova *et al.*, 2020; Prasannamedha; Kumar, 2020).

Além disso, a presença de antimicrobianos no ambiente mesmo em concentrações baixas, da ordem de ng L⁻¹, contribui para a disseminação de bactérias e genes resistentes aos antibióticos, resultado da adaptação e desenvolvimento do microrganismo na presença desses fármacos. A formação de superbactérias e a

propagação de genes resistentes são questões de saúde pública de extrema gravidade, pois pode acarretar resistência a múltiplos antibióticos. Além disso, os genes resistentes têm o potencial de serem transferidos entre diferentes cepas bacterianas, comprometendo o tratamento de diversas doenças (Grenni *et al.*, 2018; Uddin *et al.*, 2021).

A Organização Mundial de Saúde destaca que o desenvolvimento de patógenos resistentes representa uma ameaça profunda à saúde humana, uma vez que leva a tratamentos mais longos, internações prolongadas, custos mais altos de tratamento e aumento da chance de infecções hospitalares (WHO, 2015). Na sua recente revisão Uddin *et al.* (2021), destacaram que a resistência antimicrobiana representa um problema de saúde pública, com cerca de 70% das bactérias demonstrando resistência a pelo menos um antibiótico. Essas bactérias estão associadas a mais de 2,8 milhões de infecções que surgem anualmente nos Estados Unidos, resultando em aproximadamente 35.000 mortes no país. Além disso, na Índia, a situação é ainda mais grave, com uma criança perdendo a vida a cada 9 minutos devido a essas infecções.

Nesse contexto, as ETE possuem um papel importante, pois além de receptores de diversos fármacos, também podem ser potenciais locais de reprodução e fontes pontuais para disseminação de bactérias e genes resistentes aos antibióticos (Guo *et al.*, 2017). Assim, é urgentemente necessária a busca por intervenções que diminuam o descarte de antibióticos em matrizes aquáticas para mitigar o desenvolvimento da resistência bacteriana a esses medicamentos.

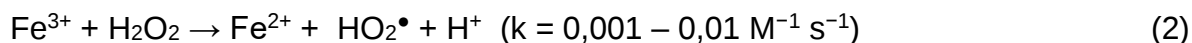
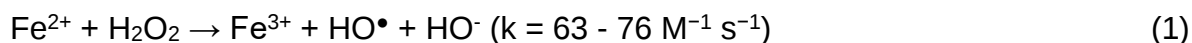
Processo Fenton como processo complementar para remoção de antibióticos das ETE

Vários processos já foram estudados para remover SMX e TMP e outros compostos orgânicos da água, incluindo adsorção (Sousa *et al.*, 2022), separação por membrana (Song *et al.*, 2023), tratamento biológico (Özel Duygan *et al.*, 2021) e processo de oxidação avançada (Serna-Galvis *et al.*, 2019). Os processos biológicos são considerados lentos e proporcionam baixa remoção de SMX e TMP (Liu, Q. *et al.*, 2018). A adsorção é um processo considerado simples e eficiente. Porém, os altos

custos de processos térmicos ou químicos para a regeneração de adsorventes saturados/contaminados contrabalançam com suas vantagens (Salvador *et al.*, 2015), enquanto a separação por membrana é eficiente, mas propensa a problemas de incrustação, afetando sua estabilidade e eficiência (Bokhary *et al.*, 2018).

Na busca por métodos mais eficientes para remoção dos contaminantes orgânicos das matrizes aquosas, os Processos Oxidativos Avançados (POA) se mostram relevantes pois são processos baseados na geração do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), uma espécie altamente reativa, de alto potencial padrão de redução ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) e não seletiva, capaz de degradar contaminantes orgânicos de alta resistência (Nogueira *et al.*, 2007) e em alguns casos promover a desinfecção da matriz tratada (García *et al.*, 2018).

Existem diversos POA, entre eles o processo Fenton, onde o radical hidroxila é gerado pela reação entre H_2O_2 e Fe^{2+} , que é inicialmente oxidado a Fe^{3+} (Equação 1) e depois regenerado pela redução do Fe^{3+} (Equação 2). A etapa de regeneração do Fe^{2+} é a mais lenta e limitante do processo, assim é comum a combinação do processo Fenton com radiação UV/Vis (processo foto-Fenton). A presença de radiação induz a um processo de transferência de carga do ligante para o metal pela fotólise de complexos de Fe(III) , gerando íons ferrosos (Equação 3). O Fe^{2+} gerado reage com o H_2O_2 promovendo um ciclo contínuo de geração de radicais hidroxila. Além disso a presença de luz ainda pode induzir à fotólise do H_2O_2 , gerando ainda mais $\text{HO}^\bullet$ (Equação 4) (Bokare; Choi, 2014; Nogueira *et al.*, 2007).



O processo Fenton é considerado um dos POA com melhor custo-benefício, mais eficazes e adequados para a degradação de contaminantes orgânicos (Zhang *et al.*, 2019). Porém sua aplicação em larga escala é dificultada principalmente pela faixa de pH ideal de trabalho, que deve ser em torno de 3, pois em valores de pH maiores ocorre a precipitação de Fe(III) na forma de hidróxidos, diminuindo a velocidade do

processo (Zhang *et al.*, 2019; Zhu *et al.*, 2019). Outro fator que limita a aplicação do Fenton é a geração de lama de hidróxido férrico gerada ao fim do tratamento que demanda uma etapa adicional para sua separação (Thomas *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2019). Além disso seguindo a resolução CONAMA nº 430 de 2011, o valor máximo de ferro dissolvido em efluente que pode ser lançado no ambiente é de 15 mg L⁻¹ (CONAMA, 2011). Assim, se a concentração de Fe usado durante o processo Fenton ultrapassar esse limite, também será necessária uma etapa adicional ao fim do processo para separar esse Fe, uma vez que os efluentes tratados não poderão ser descartados diretamente no ambiente.

Em busca de aperfeiçoar o processo, eliminar essas limitações e aumentar a aplicação em larga escala, o processo Fenton em meio heterogêneo tem ganhado espaço nas pesquisas. No processo heterogêneo, um material à base de ferro atua como catalisador. O ferro na superfície ($\equiv\text{Fe}$) do material reage com o peróxido de hidrogênio gerando o radical hidroxila, sem geração de hidróxido de ferro (Zhu *et al.*, 2019). Esse processo possui a vantagem de poder ser aplicado em pH próximo à neutralidade, pois o ferro é estabilizado no material e não forma lodo na solução. O uso de catalisadores porosos pode aumentar a degradação dos compostos por meio da combinação com o processo de adsorção. Além disso, a aplicação de catalisadores à base de ferro estáveis facilita o reuso do material (catalisador) em vários ciclos de degradação. O reuso e separação do material ainda pode ser facilitado também por meio de síntese de materiais magnéticos (Thomas *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2019).

Materiais usados como catalisadores em processo Fenton heterogêneo

Atualmente, os catalisadores aplicados em processo Fenton heterogêneo são divididos em dois grupos principais. No primeiro grupo estão os catalisadores a base de Fe nos quais o metal já está incorporado e não necessitam de um suporte. Esses materiais podem ser de fontes naturais de Fe, como os minerais magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou óxidos sintetizados em laboratório (Jiang *et al.*, 2022; Thomas *et al.*, 2021; Wang; Zhuan, 2020; Zhang *et al.*, 2019).

Os óxidos de ferro são amplamente reconhecidos por sua disponibilidade natural, baixo custo, baixa toxicidade e alta atividade catalítica (Nidheesh, 2015;

Thomas *et al.*, 2021). Além disso, a presença de Fe no sistema cristalino dos óxidos contribui para a estabilidade do catalisador, minimizando a lixiviação de ferro do material. Esta estabilidade aumentada do catalisador não só prolonga sua vida útil, mas também reduz potencialmente o impacto ambiental adverso. Assim, os óxidos de ferro apresentam uma vantagem dupla como catalisadores eficazes e ambientalmente amigáveis (Thomas *et al.*, 2021).

O segundo conjunto é formado por catalisadores suportados nos quais o ferro é incorporado em outro material. Para preparar esses catalisadores, diversos materiais podem ser utilizados como suporte (Thomas *et al.*, 2021). Até o momento, foram desenvolvidos diversos catalisadores, fixando o Fe em suportes sólidos, incluindo, mas não se limitando a calcopirita (Labiadh *et al.*, 2019), argila, areia e materiais carbonáceos (como grafeno, nanotubos de carbono, biocarvão e carvão ativado em pó ou granulado) (He *et al.*, 2022; Pan *et al.*, 2019; Thomas *et al.*, 2021).

Ao combinar partículas de Fe com diferentes materiais como suporte, é possível obter catalisadores com uma variedade de características. O suporte de Fe em matérias adsorventes, pode aumentar a concentração dos compostos orgânicos próximos ao centro catalítico ativo dos óxidos de ferro e, assim, aumentar a eficiência de degradação. Já suportes onde o Fe fique bem disperso, podem aumentar o número de sítios ativos e a reatividade do catalisador, favorecendo a reação com H_2O_2 (He *et al.*, 2016). O uso de catalisadores à base de sílica também apresenta várias vantagens no processo Fenton heterogêneo, incluindo facilidade de síntese, não toxicidade e baixo custo, visto que a sílica é um material abundante, (Wu *et al.*, 2023).

Catalisadores à base de estruturas metalorgânicas (MOF) podem ser vantajosos para aplicação em processos Fenton, uma vez que sua estrutura porosa oferece uma excelente área superficial, o que permite uma alta capacidade de adsorção de reagentes e produtos, aumentando assim a eficiência da reação. Além disso, a capacidade de atuar como nano reatores confere às MOF um ambiente confinado ideal para a realização de reações catalíticas, garantindo maior seletividade e controle sobre o processo. Outro benefício significativo é a capacidade das MOF de encapsular o ferro, em sua estrutura dificultando a lixiviação do metal (Thomas *et al.*, 2021).

A combinação de materiais ricos em elétrons com catalisadores de Fenton aplicados em meio heterogêneo também é uma estratégia para aumentar a eficiência do processo. Materiais de carbono como o biocarvão podem melhorar drasticamente a reatividade de Fenton devido à forte capacidade de transferência de elétrons que pode acelerar a redução de $\equiv\text{Fe(III)}$ a $\equiv\text{Fe(II)}$, além de contribuir com a remoção dos compostos com a combinação entre os processos de degradação e adsorção (Seidmohammadi *et al.*, 2021; Thomas *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2019).

Apesar dos avanços em produzir materiais diversos para aplicação em processo Fenton, alguns desafios persistem, tais como a instabilidade do material, lixiviação de ferro e a desativação dos sítios catalíticos após o uso, que dificultam sua reutilização. Além disso, é necessário a busca por catalisadores ativados pela luz visível, que poderiam ser aplicados sob radiação solar e baratear a aplicação do processo foto-Fenton. Superar estes obstáculos poderia facilitar a aplicação do processo em larga escala para o tratamento de efluentes (Thomas *et al.*, 2021).

Ainda, apesar da expansão da faixa de pH de trabalho, a otimização e controle do pH permanecem como um dos desafios principais no contexto do processo Fenton e foto-Fenton heterogêneo. Isso ocorre porque, para alcançar alta eficiência, as condições ácidas ainda são preferíveis. No entanto, ao trabalhar em meio ácido, o Fe pode lixiviar da superfície do catalisador, que inevitavelmente resulta na perda de Fe e maior dificuldade de reuso do material, tornando o processo menos sustentável (Jiang *et al.*, 2022).

Somado a isso, em uma revisão recente, Wu *et al.* (2023), concluíram que apesar de o processo foto-Fenton heterogêneo ser eficaz na degradação de vários contaminantes orgânicos, ainda são necessários estudos em condições realistas em águas residuárias uma vez que a composição dessas matrizes pode interferir significativamente no processo.

De Jesus *et al.* (2022), ao sintetizar um catalisador de magnetita modificada com cobre suportada em argila obtiveram um material estável, sem lixiviação de Fe durante o processo foto-Fenton e com atividade em luz solar. Porém ao aplicá-lo na degradação de SMX e TMP em efluente de ETE, ocorreu uma redução na porcentagem de degradação dos dois antibióticos com os valores caindo de 100% em água ultrapura, para <40% em efluente sem ajuste de pH (pH 8).

Zeng e Kan (2022), aplicaram um biocarvão ativado modificado com Fe para degradação de SMX em água residuária de uma fazenda leiteira e mostraram que apesar de ser possível a degradação do antibiótico em meio ácido, a reação foi mais lenta com a porcentagem de remoção caindo de 99,94% em água deionizada para 82,65% em água residuária. Além disso, o catalisador se mostrou instável pois ocorreu lixiviação de Fe em concentrações variando de 0,24-1,48 mg L⁻¹, durante os 3 ciclos de reuso do material.

Nesse contexto, torna-se necessário a condução de novas pesquisas com o objetivo de superar esses desafios e aprimorar a compreensão sobre a remoção eficaz de contaminantes, como os antibióticos, de efluente de ETE, visando minimizar o descarte desses compostos em corpos d'água. Este trabalho se propõe a abordar essa questão, buscando contribuir para o entendimento de um processo natural de degradação desses fármacos e desenvolvimento e aplicação de dois catalisadores para degradação dos antibióticos por processo foto-Fenton.

OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem o objetivo de entender a contribuição do processo natural de fotólise solar dos antibióticos SMX e TMP durante sua permanência nas ETE e apresentar dois materiais aplicáveis em processo foto-Fenton para remoção desses antibióticos de matrizes aquáticas. Para isso, nos próximos capítulos serão abordados os seguintes estudos:

- i. Contribuição da fotólise solar na degradação dos antibióticos em ETE.
- ii. Aplicação de processo foto-Fenton para degradação de SMX e TMP em efluente de ETE utilizando como catalisador óxido de ferro suportado em areia.
- iii. Aplicação de biocarvão magnético como catalisador em processo foto-Fenton para remoção/degradação de SMX e TMP.

CAPÍTULO 1: CONTRIBUIÇÃO DA FOTÓLISE SOLAR NA DEGRADAÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS SMX E TMP EM AMOSTRAS DE LAGOA DE SEDIMENTAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

1.1.1 Sistemas de Lagoas Aplicados em ETE

Um relatório divulgado em 2020 pela Agência Nacional de Águas (ANA) revelou que o Brasil conta com 3668 ETE identificadas. Dentre as tecnologias aplicadas nessas ETE para o tratamento de esgoto, destacam-se duas, os reatores anaeróbios, empregados em 37% das ETE do país, e os sistemas de lagoas, adotados em 35%. Esses dados mostram que as lagoas desempenham um papel expressivo no contexto nacional, estando presentes em 1291 ETE em todo o território brasileiro (ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS., 2020).

Os sistemas de lagoas representam um método baseado em um processo biológico natural. Nesse sistema, as águas residuárias são retidas em grandes lagoas a céu aberto durante várias horas ou dias, permitindo que microrganismos realizem a metabolização da matéria orgânica e a remoção de patógenos, bem como a extração de nutrientes como nitrogênio e fósforo (Gruchlik *et al.*, 2018).

As lagoas são geralmente classificadas em quatro categorias, cada uma com características específicas. Dessa forma, temos as lagoas anaeróbias, onde não há presença de oxigênio e são aplicadas principalmente para redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Existem ainda as lagoas aeróbias, nas quais o oxigênio é introduzido por meio de aeradores para favorecer processos biológicos aeróbicos. As lagoas denominadas facultativas, são caracterizadas por possuírem zonas anaeróbias, aeróbicas e mistas, permitindo redução da DBO e remoção de nutrientes. Por fim, temos as lagoas de maturação, frequentemente utilizadas em tratamentos terciários, especialmente para a remoção de patógenos do efluente (Gruchlik *et al.*, 2018; Von Sperling, 2016).

O sistema de lagoas é caracterizado por ser uma tecnologia de baixo custo e de fácil manutenção, não necessitando de suprimentos energéticos ou mão de obra especializada para sua operação. O sistema de lagoas em ETE tem maior eficiência em regiões de clima mais quente, onde as temperaturas elevadas propiciam o desenvolvimento de microrganismos responsáveis pela biodegradação e a presença de luz impulsiona a degradação de micropoluentes através da fotodegradação direta ou indireta (Gruchlik *et al.*, 2018).

Durante o tempo de residência do efluente nas lagoas, podem ocorrer diversas reações, como fotólise, hidrólise, e biodegradação que contribuem para a remoção de fármacos e outras substâncias da matriz aquosa (Gruchlik *et al.*, 2018). Dentre essas reações, a fotólise pode ter maior contribuição para a remoção de contaminantes em regiões tropicais do que em regiões temperadas devido à alta irradiância solar que atinge a superfície (Guo *et al.*, 2022).

1.1.2 Processo de Fotólise Solar

De acordo com Guo *et al.* (2022), a fotodegradação ou fotólise, juntamente com a biodegradação são os processos que mais contribuem para degradação e transformação dos microcontaminantes orgânicos no ambiente aquático. Considerando que alguns compostos, como os antibióticos, podem ser tóxicos para muitos microrganismos responsáveis pela biodegradação, o processo de fotólise tem um papel ainda mais relevante para a remoção desses compostos do ambiente.

A fotólise de contaminantes em meio aquoso pode ocorrer por duas vias. Por meio do processo direto no qual a absorção de fótons acontece diretamente pelo composto levando à quebra de ligações químicas, ou pelo processo de fotólise indireta, na qual fotossensibilizadores presentes no meio aquoso absorvem a radiação e geram espécies reativas de oxigênio (ERO), que serão responsáveis pela degradação dos contaminantes presentes no meio.

A composição da matriz aquática influencia no processo de fotólise indireta uma vez que a presença de matéria orgânica e espécies como nitrato e nitrito podem favorecer ou desfavorecer o processo. O nitrato e nitrito podem servir de fontes de radicais $\text{HO}^\bullet$ por meio da absorção de radiação solar acima de 280 nm, como mostrado nas Equações 5-6. Enquanto, a matéria orgânica dissolvida (MOD) pode absorver luz abaixo de 500 nm e produzir radicais $\text{HO}^\bullet$, além de oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$) e estados excitados tripletos ($^3\text{MOD}^*$) (Equações 7-11). Essas espécies reativas podem desempenhar um papel na fotodegradação de compostos orgânicos reagindo diretamente com esses compostos e os degradando (Guo *et al.*, 2022; Michael *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2017).

Capítulo 1



Fatores ambientais como intensidade solar, profundidade, concentração de matéria orgânica, composição da matriz aquática e pH afetam essas reações. Os processos naturais de fotólise são complexos, por isso é fundamental o estudo da ocorrência dessas reações.

A maioria dos trabalhos sobre a ocorrência de fotólise em diferentes matrizes é realizada sob irradiação solar simulada (Gmurek *et al.*, 2015; Kang *et al.*, 2018; Lastre-Acosta *et al.*, 2019; Li, Y. *et al.*, 2021; Liang *et al.*, 2015; Ryan *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2020). No entanto, é crucial notar que estudos realizados em laboratório com irradiação solar simulada frequentemente deixam de considerar as variações diárias e sazonais da intensidade solar, fatores que desempenham um papel fundamental sobre os processos de fotólise.

Para uma compreensão mais abrangente do comportamento dos microcontaminantes no ambiente, é indispensável realizar estudos que levem em conta as condições naturais. A análise dessas reações em condições mais próximas das reais proporciona conclusões mais precisas e contextualizadas, uma vez que as variações na intensidade solar podem significativamente impactar a eficiência e a velocidade da fotólise.

Além dessa problemática, a maioria dos estudos de fotólise disponíveis na literatura, são em regiões temperadas e subárticas, e maior atenção deve ser dada a regiões tropicais onde a irradiação solar incidente é mais intensa (Guo *et al.*, 2022).

Considerando que o Brasil tem uma média diária de irradiação global horizontal acima de 5 kWh m⁻² em algumas regiões, um valor superior ao observado em países europeus (Pereira *et al.*, 2017), e trata grande parte do esgoto gerado por

Capítulo 1

meio de sistemas de lagoas (Von Sperling, 2016), é interessante avaliar a fotólise dos compostos durante sua permanência nas ETE.

A abundante incidência solar no Brasil oferece um ambiente propício para a remoção dos antibióticos por fotólise natural. É crucial entender como esse fator ambiental pode influenciar os processos de degradação de compostos presentes nos efluentes. A realização de estudos específicos em amostras de lagoa, permitirá uma análise da eficiência da fotólise nesse contexto.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo desta primeira etapa do trabalho foi avaliar a contribuição da fotólise solar na remoção dos antibióticos SMX e TMP durante sua permanência em lagoa de sedimentação. Para tal foram avaliados o efeito do pH, matriz e da presença dos fotossensibilizadores, nitrato (NO_3^-) e ácido húmico (AH). Além disso, foi analisada a eliminação de patógenos durante o processo de fotólise e identificados os principais fotoprodutos gerados.

1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

1.3.1 Reagentes

Os antibióticos sulfametoxazol ($\geq 98\%$), trimetoprima (99,8%), e o ácido húmico foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Nitrato de sódio (NaNO_3 , 99%) foi adquirido da Mallinckrodt. O ácido fórmico (88%) e o isopropanol (grau HPLC) foram obtidos de J.T. Baker. Hidróxido de sódio (NaOH , 98%) e ácido sulfúrico (95-98%) foram obtidos da Synth e o metanol (grau HPLC) foi adquirido da Supelco. Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de padrão analítico e todas as soluções aquosas descritas a seguir foram feitas com água ultrapura Millipore Milli-Q, com resistividade de 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$ a 25 °C.

1.3.2 Coleta das Amostras da Lagoa de Sedimentação

Capítulo 1

Os experimentos de fotólise foram realizados em amostras de água ultrapura e amostras coletadas em lagoa de sedimentação (LS) da ETE de Araraquara (21°49'28,3"S 48°15'07,5"O), São Paulo - Brasil, que atende 224.034 habitantes. Nessa estação o esgoto urbano é submetido a tratamento primário e secundário composto por gradeamento, filtração em caixas de areia, peneiramento mecanizado e lagoas de aeração, onde o esgoto permanece por 72 h, e lagoa de sedimentação onde permanece por 41 h (DAAE, 2020).

As coletas na LS foram realizadas entre os meses de julho e outubro de 2021, durante o inverno e a primavera, no período seco. Após coleta, as amostras foram transferidas para frascos âmbar e transportadas para o laboratório em caixas térmicas contendo cartuchos de gelo. No laboratório, foram filtradas a vácuo com papel filtro quantitativo, faixa azul de 80 g, e armazenadas a 4 °C por até duas semanas. Os principais parâmetros físico-químicos das amostras de LS foram fornecidos pelo Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara, responsável pela ETE, e são apresentados no APÊNDICE A. Somente as análises de carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono inorgânico foram feitas em nosso laboratório utilizando um analisador de carbono orgânico (TOC-L CSH/CSN, Shimadzu).

1.3.3 Experimentos de Fotólise Solar

Os experimentos de fotólise foram realizados em tubos de quartzo, com diâmetro externo de 23 mm, diâmetro interno de 20 mm e volume de 45 mL, para garantir a penetração adequada da luz solar. Os tubos contendo solução dos antibióticos SMX e TMP (500 µg L⁻¹ de cada), foram expostos horizontalmente à irradiação solar entre 8 h e 16 h, acondicionados em bandeja plástica contendo água e bolsas de gelo artificial para evitar aumento de temperatura (Figura 2). Nessas condições, a temperatura foi mantida em 30 ± 3 °C.

As amostras da LS foram filtradas com membrana de acetato de celulose (tamanho de poro de 0,45 µm) antes dos experimentos de fotólise, e enriquecidas com cada um dos antibióticos até uma concentração de 500 µg L⁻¹.



Figura 2: Sistema para estudo de fotólise solar.

Em períodos pré-determinados, as soluções foram homogeneizadas e os tubos abertos rapidamente para a retirada de alíquotas de 500 µL, que foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência equipada com detector de UV de arranjo de diodos (HPLC-DAD-UV), conforme descrito na Seção 1.3.4.1.

Ao final de cada dia, os tubos foram armazenados em geladeira ao abrigo da luz e no dia subsequente, irradiados após atingirem a temperatura ambiente. Paralelamente ao experimento de fotólise solar, foi realizado um experimento controle, no qual as soluções foram deixadas nas mesmas condições, mas em frascos âmbar no escuro.

As constantes cinéticas para a fotólise de antibióticos foram calculadas utilizando equações de primeira e segunda ordem, para determinar o melhor modelo, conforme definido nas Equações 12-13, respectivamente:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (12)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} - kt \quad (13)$$

sendo k a constante de velocidade (h^{-1}), t o tempo de irradiação, C a concentração de cada antibiótico em determinado tempo de irradiação e C_0 a concentração inicial. Também foram calculados dados de constante k , coeficiente de determinação (R^2) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$ (h)), para SMX e TMP.

A dose de UVA acumulada durante a exposição à irradiação solar foi medida utilizando um radiômetro PMA 2100 Solar Light Co com sensor UVA (320-400 nm)

Capítulo 1

posicionado horizontalmente (Figura 2). A fotólise dos fármacos foi avaliada pelo decaimento da sua concentração em função da dose de irradiação acumulada. As alíquotas foram retiradas após 0, 250, 500, 750, 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000 e 6.000 kJ m^{-2} , que corresponde em média a 0, 4, 7, 9, 14, 25, 37, 52, 63, e 77h, com uma exposição solar média de 5,5 horas por dia, durante 14 dias. Todos os experimentos foram realizados pelo menos em duplicata. O desvio padrão é mostrados apenas para experimentos realizados em triplicata.

1.3.3.1 Efeito do pH na fotólise

Para avaliar o efeito do pH no processo de fotólise dos antibióticos, foram realizados experimentos em amostras de LS e em água ultrapura em pH 4,1 e pH 7,2 (sem ajuste). Para o ajuste do pH das soluções foram utilizados o ácido sulfúrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

1.3.3.2 Efeito de nitrato, ácido húmico, fotólise indireta e da matriz

O efeito dos constituintes naturais da matriz foi avaliado com a adição de AH (143 mg L^{-1}), que corresponde a 53 mg L^{-1} de carbono orgânico dissolvido (COD), e NO_3^- (10 mg L^{-1}) em água ultrapura. Estas concentrações foram escolhidas considerando a concentração média destes componentes nas amostras de LS. A ocorrência de fotólise indireta foi avaliada pela adição de isopropanol (10 mmol L^{-1}) para sequestrar radicais hidroxila em amostras de LS.

1.3.4 Métodos Analíticos

1.3.4.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - HPLC

A quantificação dos antibióticos SMX e TMP foi realizada em um cromatógrafo a líquido da Shimadzu (LC 20AT), equipado com um detector de arranjo de diodos (SPD-M20). Para tal, foi desenvolvido um método para determinação dos antibióticos baseado no estudo de Perini *et al.* (2018), que utilizou uma coluna C18 de fase reversa (EVO Kinetex, $150 \times 4,6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$), volume de injeção de $40 \mu\text{L}$, temperatura do forno

Capítulo 1

de 40 °C e uma mistura de metanol e ácido fórmico 0,1% (v/v) como fase móvel. Para a otimização das condições cromatográficas foram avaliadas 2 colunas, a Luna e a Luna Omega Polar, ambas C18 e da Phenomenex, com tamanho de partícula de 5 µm, tamanho de poros de 100 Å, comprimento de 150 mm e diâmetro interno de 4,6 mm. Os parâmetros, composição e proporção da fase móvel, vazão e volume de injeção, foram variados como mostrado na Tabela 1.1

Tabela 1.1: Parâmetros variados durante a etapa de otimização do método de quantificação dos antibióticos SMX e TMP em HPLC/DAD.

Parâmetro	Variações
Volume de injeção	20 - 40 µL
Vazão	0,8 - 1,0 mL min ⁻¹
Composição da fase móvel	Acetonitrila/ácido fórmico 0,1% (v/v) Metanol/ácido fórmico 0,1% (v/v)
Proporção da fase móvel	10 a 30% de solvente orgânico

Após a otimização do método cromatográfico, considerando os parâmetros cromatográficos, fator de retenção, resolução, número de pratos e fator de assimetria, foi construída a curva analítica. Cada padrão foi analisado em triplicata, para a obtenção de alguns parâmetros analíticos como intervalo de linearidade, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).

A linearidade do método, é a capacidade de manter uma relação proporcional consistente entre a concentração do analito e a resposta analítica, garantindo a confiabilidade dos resultados ao longo de uma faixa específica de concentrações (ANVISA, 2017). Esse parâmetro foi verificado graficamente pela relação entre razão área/concentração e o log da concentração (Ribani *et al.*, 2004), por Análise de Variância (ANOVA), seguindo procedimento descrito por Chui *et al.* (2001), e ainda pela determinação do coeficiente de correlação como recomendado pela ANVISA (ANVISA, 2017).

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram estabelecidos a partir das Equações 14-15 respectivamente.

Capítulo 1

$$LD = \frac{3s}{S} \quad (14)$$

$$LD = \frac{10s}{S} \quad (15)$$

sendo s o desvio padrão do intercepto e S a inclinação da curva analítica (Ribani et al. 2004).

Considerando que alguns experimentos foram realizados em efluente, foi necessário estudar o efeito matriz para avaliar se há alteração na resposta instrumental. Dessa forma também foi feita uma curva analítica com as soluções preparadas em efluente.

O efeito matriz foi calculado de acordo com a Equação 16 abaixo:

$$\%ef.matriz = 100 \times \left(1 - \frac{M_m}{M_s}\right) \quad (16)$$

sendo, M_m a inclinação da curva em água e M_s a inclinação da curva em efluente.

1.3.4.2 Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas - LC-MS/MS

A identificação dos produtos gerados durante a fotólise dos antibióticos foi feita por Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas em modo sequencial (LC-MS/MS) em parceria com o Núcleo de Bioensaios, Biossíntese e Ecofisiologia de Produtos Naturais (NuBBE) do Departamento de Bioquímica e Química Orgânica do Instituto de Química de Araraquara. A análise por LC-MS/MS foi feita em um cromatógrafo modular Prominence® (Shimadzu, Kyoto, Japão) composto por duas bombas LC-20AD, uma unidade desgaseificadora DGU-20A3R, um amostrador automático SIL-20A, um compartimento de coluna CTO-20A, um Detector PDA SPD-M20A e um controlador CBM-20A, acoplado a um espectrômetro de massas com ionização por eletrospray, Amazon® ESI-IT-MSn (Bruker, Bremen, Alemanha). Os compostos foram separados usando as mesmas condições descritas otimizadas para

Capítulo 1

a quantificação dos antibióticos em HPLC-DAD-UV, mas com um volume de injeção de 5 µL e 10 µL para TMP e SMX, respectivamente.

Os dados de espectrometria de massas foram adquiridos em resolução aprimorada Auto MS/MS nos modos positivo e negativo, com uma faixa de aquisição de relação massa/carga (m/z) entre 50-500. Os espectros de massas foram gerados pela média de 3 espectros únicos adquiridos com um tempo máximo de acumulação de 200 ms e controle do alvo de íons definido em 105. Os parâmetros da fonte de íons foram definidos da seguinte forma: tensão capilar de transferência em -4500 para modo positivo, +4500 para modo negativo e deslocamento da placa final em 500 V para ambas as polaridades; pressão do gás nebulizador (N_2) a 50,0 psi; secagem com vazão de N_2 a 10 L min⁻¹ e temperatura de 300 °C. As aquisições MS² foram realizadas no modo de fragmentação inteligente aprimorado, no qual o número de íons precursores a serem fragmentados foi definido como 3 com um limite de isolamento de 50.000 contagens de íons. O gás hélio foi usado na dissociação induzida por colisão. A largura de isolamento dos íons precursores foi ajustada para 3,0 m/z e a intensidade de fragmentação foi ajustada para 90% com tensões de amplitude aumentando de 0,4 a 4,0V por ciclo de fragmentação de 20 ms.

Para identificar os produtos formados durante a fotólise de SMX e de TMP, foram feitos experimentos com cada um dos antibióticos separadamente. A concentração dos antibióticos foi aumentada para 1 mg L⁻¹ e as soluções foram feitas somente em água ultrapura (pH 7,2) para facilitar a análise dos produtos. Além disso, foi realizado um procedimento de extração em fase sólida utilizando cartuchos Oasis HLB (3 mL, 60 mg) (Waters Corp., Milford, MA, EUA) para pré-concentrar as amostras e facilitar a detecção. O procedimento utilizado foi o mesmo aplicado por um estudo anterior do grupo, no qual os cartuchos foram condicionados com 6 mL de metanol e 6 mL de água purificada. Posteriormente, um volume de 25 mL da amostra foi carregado no cartucho, com vazão de 1 mL min⁻¹, seguido de secagem por 15 min sob fluxo de nitrogênio. Os analitos foram eluídos com 5 mL de metanol, secos sob um fluxo suave de nitrogênio e reconstituídos com 0,5 mL de uma mistura de acetonitrila/água (25:75 v/v). O extrato foi então agitado em vórtex por 10 s e agitado em banho de ultrassom por 5 min (de Jesus; Lima; Nogueira, 2022).

Capítulo 1

1.3.4.3 Avaliação da desinfecção

As análises de desinfecção foram realizadas em laboratório terceirizado, de acordo com os métodos 9222B, 9222D e 9222G descritos em APHA (2017). Foram enviadas alíquotas de amostras de LS antes da irradiação solar, após uma dose acumulada de 3.000 kJ m⁻², e ao final do experimento (após 6.000 kJ m⁻²). Também foram analisadas amostras das soluções que permaneceram no escuro. De acordo com o método, as amostras foram filtradas através de membranas na qual as bactérias ficaram retidas. Após a filtração, as membranas contendo o material que ficou retido, foram transferidas para um meio de cultura seletivo, seguido por incubação. Após a incubação, as colônias resultantes foram identificadas e contadas

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1 Métodos Cromatográficos

Após algumas análises variando os parâmetros, volume de injeção, vazão, composição e proporção da fase móvel, as condições ideais para a detecção dos compostos foram escolhidas. A fase móvel foi composta de ácido fórmico 0,1% e metanol (75:25 v/v), bombeada a uma vazão de 0,8 mL min⁻¹. A temperatura foi fixada em 40 °C, o tempo de corrida foi de 13 min e o comprimento de onda máximo de detecção foi fixado em 270 nm.

A coluna escolhida, que apresentou melhor separação dos compostos foi a Luna Ômega Polar C18. Essa coluna possui em sua fase estacionaria uma superfície modificada polar que aumenta a retenção de compostos polares e a estabilidade com fases estacionarias aquosas. Dessa forma, foi possível aumentar o tempo de retenção dos compostos, principalmente do trimetoprima, que na coluna Luna sem revestimento polar, estava saindo próximo ao t₀.

O cromatograma obtido (Figura 1.1) nas condições escolhidas (Tabela 1.1) demonstra uma boa separação dos dois compostos com tempo de retenção de 5,99 ± 0,02 min para o TMP e 10,53 ± 0,03 min para o SMX. Os picos também resultaram em fator de seletividade maior 1, como recomendado para que ocorra uma boa separação dos componentes. Além deste parâmetro cromatográfico, o fator de

Capítulo 1

retenção ($k > 1,5$), resolução ($R_s > 2$), número de pratos ($N > 2000$) e fator de assimetria ($As < 2$), também foram analisados e confirmaram que o método aplicado produz picos com boa simetria, resolução e separação, o que leva à quantificação deles sem perda de precisão.

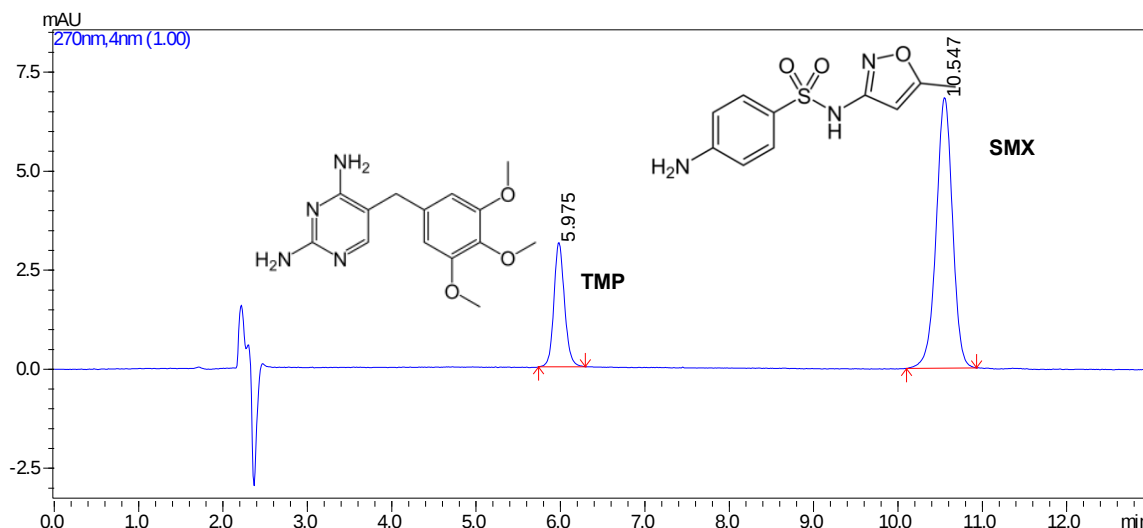


Figura 1.1: Cromatograma da solução mista dos antibióticos contendo 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e de TMP, separados em coluna Luna Ômega Polar C18, proporção da fase móvel de 25/75 (metanol/ácido fórmico 0,1%), vazão em 0,8 mL min^{-1} , volume de injeção de 40 μL , e temperatura de 40 $^{\circ}\text{C}$.

Com as condições de análises cromatográficas otimizadas, foram feitas as curvas analíticas em água ultrapura e efluente (Figura 1.2A e 1.2B). A porcentagem do efeito matriz obtida para o SMX e TMP foi de 4,31% e 8,06% respectivamente o que, segundo Toledo Netto *et al.* (2012), indica que não há efeito matriz significativo uma vez que esses valores estão dentro do intervalo de -10 a +10%. Assim, é possível utilizar a curva em qualquer uma das matrizes aquosas sem perda de confiabilidade nos resultados.

Os resultados de análises da linearidade (Figura 1.2C e 1.2D) revelam uma resposta linear consistente dentro da faixa de concentração examinada. Além disso, os resultados da ANOVA indicam, com um nível de confiança de 95%, a ausência de falta de ajuste no modelo, confirmando que a faixa de trabalho é linear.

O coeficiente de correlação foi maior que 0,99 como recomendado pela ANVISA (ANVISA, 2017). Dessa forma, podemos afirmar que o método empregado é

Capítulo 1

válido e pode ser aplicado com confiança na determinação e quantificação de antibióticos dentro da faixa de concentração estudada.

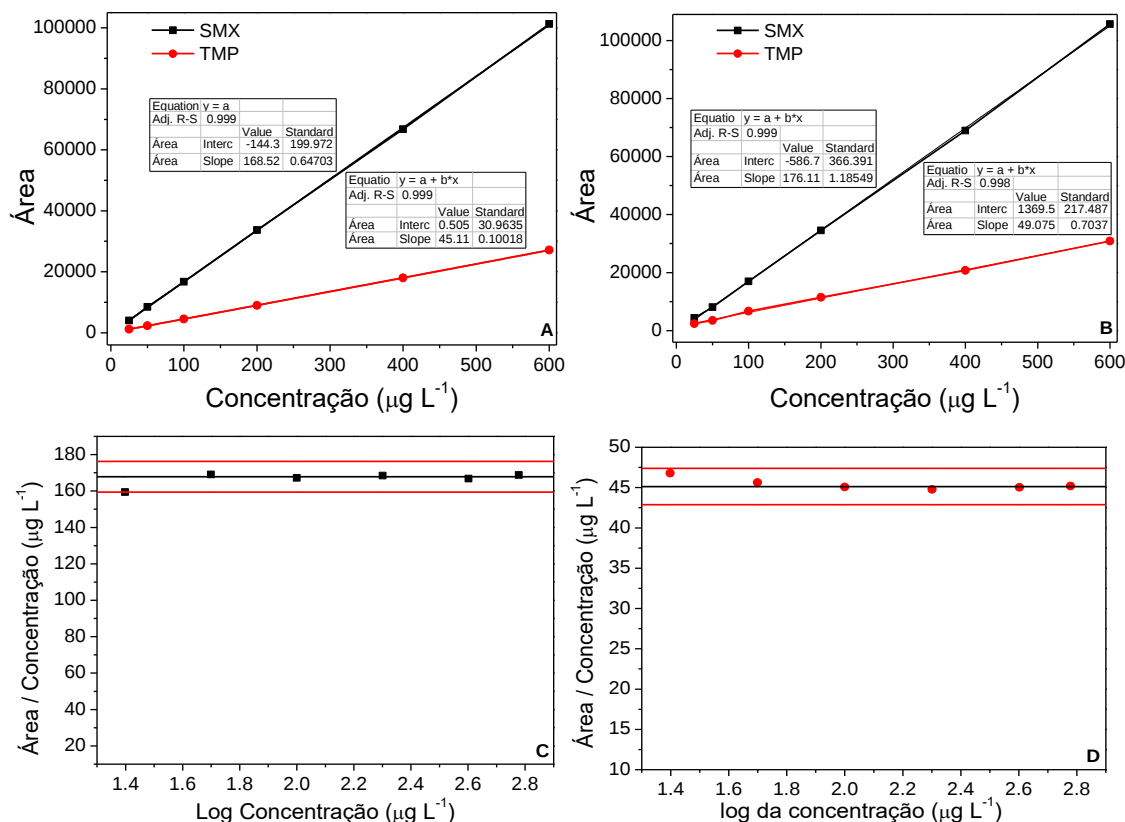


Figura 1.2: Curva analítica para sulfametoxazol e trimetoprima em água (A) e efluente (B) e gráfico de linearidade para os dois antibióticos SMX (C) e TMP (D).

A análise da curva analítica proporcionou também a obtenção de outros parâmetros analíticos, conforme apresentado na Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Parâmetros analíticos: limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), coeficiente de correlação (r), faixa linear e equação da reta para SMX e TMP em água ultrapura.

Antibiótico	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação da reta	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	r
SMX	7,0	23,0	$y = 168,5x - 144,3$	23 - 600	0,9999
TMP	7,0	22,0	$y = 45,12x + 0,51$	22 - 600	0,9997

Capítulo 1

O LD calculado para ambos os antibióticos foi de $7 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo este valor adotado como referência para avaliar a porcentagem de degradação dos fármacos ao longo dos experimentos. Com o intuito de facilitar a interpretação dos resultados, quando a concentração dos fármacos estava abaixo do LD, a porcentagem de remoção ou degradação foi de pelo menos 98,6%, e considerada como sendo aproximadamente 100%, simplificando assim a discussão.

1.4.2 Ensaios Preliminares de Fotólise Solar

Inicialmente os experimentos de fotólise foram realizados em vials contendo solução dos antibióticos SMX e TMP ($500 \mu\text{g L}^{-1}$ cada, pH 7) em água ultrapura e em amostras da LS como apresentado na Figura 1.3. Essa abordagem foi adotada para facilitar a coleta de alíquotas, uma vez que as amostras já estariam nos vials prontos para análise no HPLC. Além disso, o sistema utilizando vials possibilitou a coleta de alíquotas em triplicata de maneira mais simplificada. A cada dose de radiação acumulada 3 vials foram retirados para análise e os restantes permaneciam expostos a irradiação solar.



Figura 1.3: Sistema de exposição dos vials contendo solução dos antibióticos SMX e TMP ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) em água e efluente durante experimento de fotólise solar.

Os resultados preliminares desempenharam um papel crucial na análise do comportamento de ambos os antibióticos sob a exposição à radiação solar. Contudo, diante de significativos desvios nos resultados (Figura 1.4), foram conduzidos novos

Capítulo 1

experimentos visando otimizar a configuração do sistema de exposição à luz. A hipótese para estas disparidades nos dados é de que os frascos utilizados podem apresentar variações em seu material, impactando na uniformidade e na penetração da luz entre eles, além disso é possível que tenha ocorrido a adsorção dos antibióticos nos vials ou nas tampas dos recipientes devido ao longo tempo de contato das soluções com esses materiais.

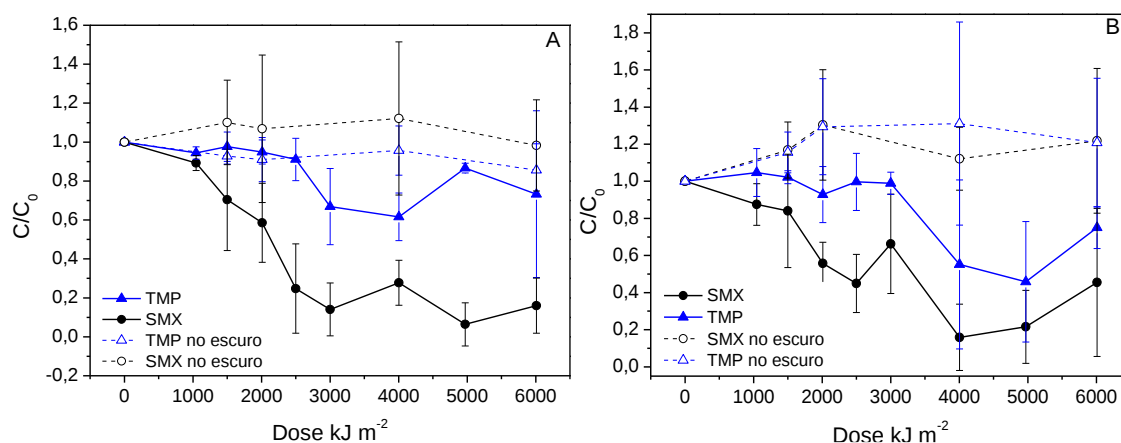


Figura 1.4: Decaimento da concentração dos antibióticos SMX e TMP em água (A) e efluente (B) em função da dose de radiação acumulada (kJ mol^{-2}). Concentração inicial dos fármacos: $500 \mu\text{g L}^{-1}$, pH sem ajuste.

Como medida para reduzir a possível influência do material do frasco, conduzimos experimentos utilizando tubos de quartzo, transparente à radiação UV acima de 300 nm, e que possibilitam uma penetração mais uniforme da luz. Os resultados desses experimentos serão discutidos nas seções subsequentes.

1.4.3 Efeito do pH na Fotólise

Como pode ser visto nos resultados apresentados na Figura 1.5A e 1.5B a fotólise dos dois antibióticos foi afetada pelo pH do meio. Estes resultados estão de acordo com estudo anteriores que descrevem que o pH exerce influência direta na especiação de antibióticos, promovendo alterações em características como absorvidade molar e comprimento de onda de absorção máxima que podem interferir na fotólise desses compostos (Boreen *et al.*, 2004; Luo *et al.*, 2012; Oliveira *et al.*,

Capítulo 1

2019; Zhou; Moore, 1997). Além disso, pode modificar a disponibilidade e especiação de componentes na própria matriz (Asghar *et al.*, 2022).

Foi observada uma redução na fotólise do SMX com o aumento do pH de 4,1 para 7,2, que só atingiu 40% após 2000 kJ m^{-2} de dose acumulada em meio neutro enquanto em meio ácido foi possível observar 100% de fotodegradação.

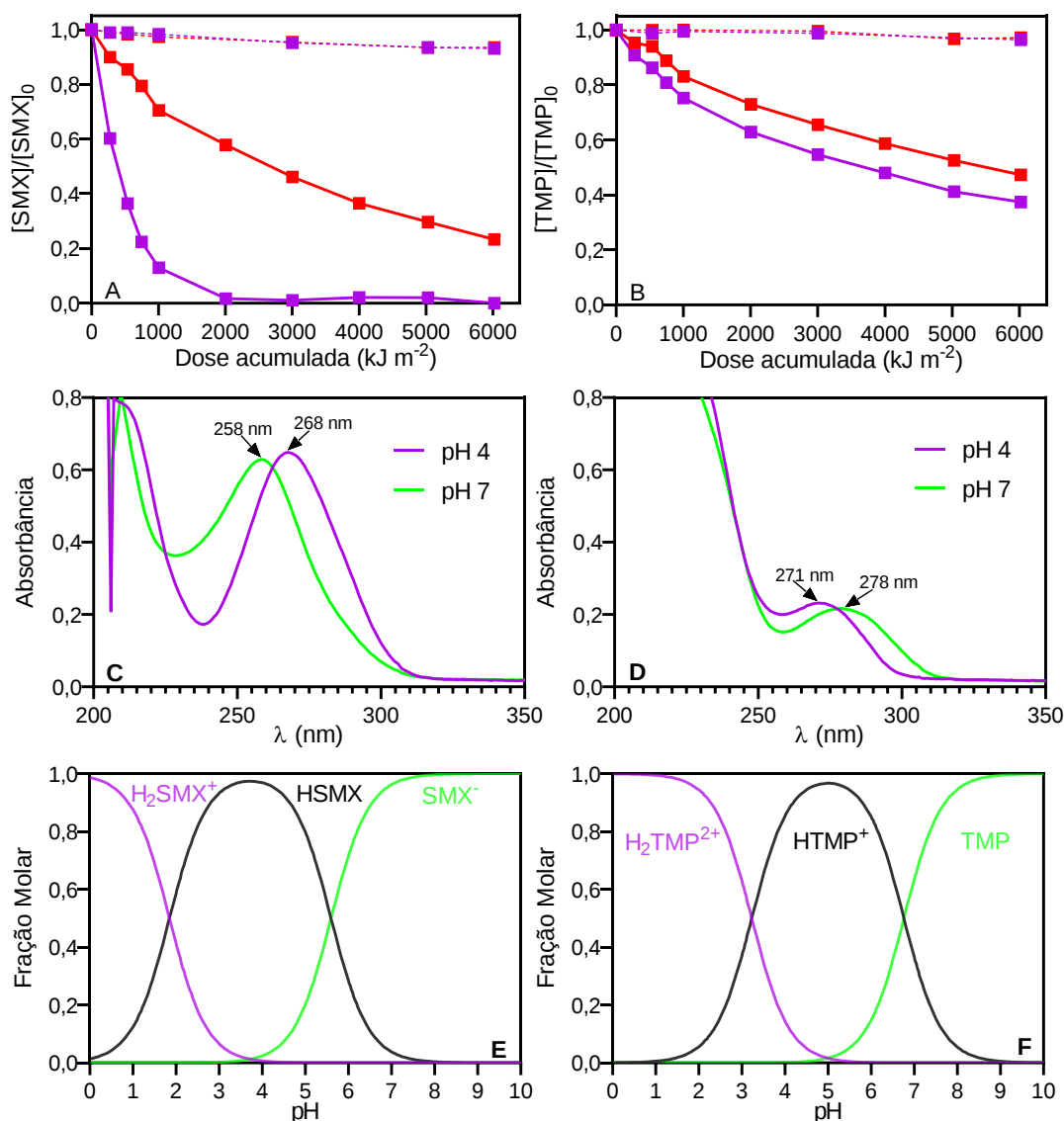


Figura 1.5: Efeito do pH 4,1 (-■-) e pH 7,2 (-■-) no fotólise solar de SMX e TMP (A e B) em amostras de lagoa de sedimentação, espectros de absorção de SMX e TMP em função do pH (C e D) e graficos de especiação dos antibióticos (E e F). As linhas pontilhadas representam os experimentos controles no escuro.

Capítulo 1

Ao avaliar o espectro de absorção (Figura 1.5C), é possível notar um aumento na intensidade de absorção do SMX quando o pH diminui de 7,2 para 4,1, o que influencia o processo de fotólise direta. Esses resultados estão em concordância com o encontrado por Boreen *et al.* (2004), que estudaram o destino fotoquímico de sulfonamidas no ambiente aquático e demonstraram que, além da mudança no comprimento de onda máximo em função do pH, uma alteração na magnitude de absorção em comprimentos de onda acima de 300 nm afetaria a absorção de fótons quando exposto à irradiação solar.

Conforme o diagrama de especiação do SMX (Figura 1.5E), o SMX está em sua forma neutra ($\text{HSMX} = 97,7\%$) em pH 4,1, a qual é mais fotossensível e mais suscetível à degradação fotoquímica, resultando em maior porcentagem de degradação do que as espécies aniônicas e catiônicas. O aumento de pH de 4,1 para 7,2 provoca uma conversão quase total da espécie mais fotossensível para a espécie negativamente carregada ($\text{SMX}^- = 96,6\%$), que é a espécie mais estável às foto reações e, portanto, mais resistente à fotólise (Boreen *et al.*, 2004).

A influência do pH na fotodegradação do TMP foi menor, mas ainda foi possível observar uma fotólise mais intensa em pH 4,1. Os resultados mostraram uma redução na fotólise do TMP de 63% em pH 4,1 para 53% em pH 7,2. Assim como no caso do SMX, esse resultado também pode estar relacionado à absorbância desse antibiótico. Como mostrado na Figura 1.5D, o espectro de absorbância do TMP também é influenciado pelo pH, mostrando menor absorção em pH 7,2.

Além disso, o diagrama de especiação do TMP (Figura 1.5F) mostra que em pH 4,1 as espécies protonadas são predominantes ($\text{HTMP}^+ = 87,8\%$ e $\text{H}_2\text{TMP}^{2+} = 12,0\%$). Em pH 7,2, a fração molar das espécies protonadas diminui para 25,2%, havendo um aumento na concentração da espécie neutra TMP para 74,8%, a qual é menos suscetível à fotólise devido aos menores coeficientes de absorção molar em relação às espécies protonadas (Baeza; Knappe, 2011; Zhou; Moore, 1997).

No entanto, ao contrário do SMX, em pH 4,1, a conversão total das espécies de TMP não é alcançada. Para o TMP, a mistura de espécies mais e menos suscetíveis à fotólise resulta em um menor efeito do pH em sua fotólise em comparação com o SMX, o que justifica a discrepância dos resultados entre os antibióticos.

Os controles no escuro mostraram uma diminuição de menos de 10% na concentração de SMX após 6000 kJ m⁻² e ainda menor no caso do TMP, indicando uma hidrólise ou biodegradação negligenciável no período avaliado.

1.4.4 Influência do Nitrato, Ácido Húmico, Fotólise Indireta e da Matriz

A influência de NO₃⁻ e matéria orgânica, representada por AH, na cinética de fotólise de antibióticos em solução aquosa foi analisada, e as constantes cinéticas resultantes para os modelos de primeira ordem estão apresentadas na Tabela 1.3. Os resultados indicaram que a degradação dos antibióticos seguiu a cinética de pseudo-primeira ordem, com valores de R² de pelo menos 0,96.

Tabela 1.3: Parâmetros cinéticos para a fotólise solar de SMX e TMP em pH 7.2 em água ultrapura, e amostras de LS, e na presença de NO₃⁻, AH e isopropanol.

Matriz	SMX			TMP		
	k (h ⁻¹)	t _{1/2} (h)	R ²	k (h ⁻¹)	t _{1/2} (h)	R ²
Água ultrapura	0,0576	12,0	0,9973	0,0084	82,1	0,9975
Água ultrapura + NO ₃ ⁻	0,1320	5,3	0,9858	0,0252	27,5	0,9901
Água ultrapura + HA	0,0547	12,7	0,9917	0,0621	11,2	0,9767
LS	0,0243	28,5	0,9934	0,0083	82,9	0,9654
LS + isopropanol	0,0245	28,2	0,9960	0,0067	103,1	0,9608

As constantes (k) e os tempos de meia-vida (t_{1/2}) do TMP, obtidos na presença de NO₃⁻ e AH variaram consideravelmente em relação à água ultrapura. O t_{1/2} do TMP diminuiu de 82,1 h em água ultrapura para 27,5 h na presença de NO₃⁻ e para 11,2 h na presença de AH. A porcentagem de TMP fotodegradado em água ultrapura aumentou de 50% para 81% na presença de NO₃⁻ e para 100% na presença de AH após uma 6000 kJ m⁻² de dose acumulada, como mostrado na Figura 1.6.

Para o SMX, o t_{1/2} diminuiu de 12,0 h em água ultrapura para 5,3 h e aumentou para 12,7 h sob a influência de NO₃⁻ e AH, respectivamente. Assim, a influência do AH foi irrelevante para a fotólise do SMX. Já o NO₃⁻, impactou um pouco mais os resultados de fotólise do SMX, porém a diferença na porcentagem de fotólise do SMX em água ultrapura e na presença do fotossensibilizador foi menor do que para o TMP.

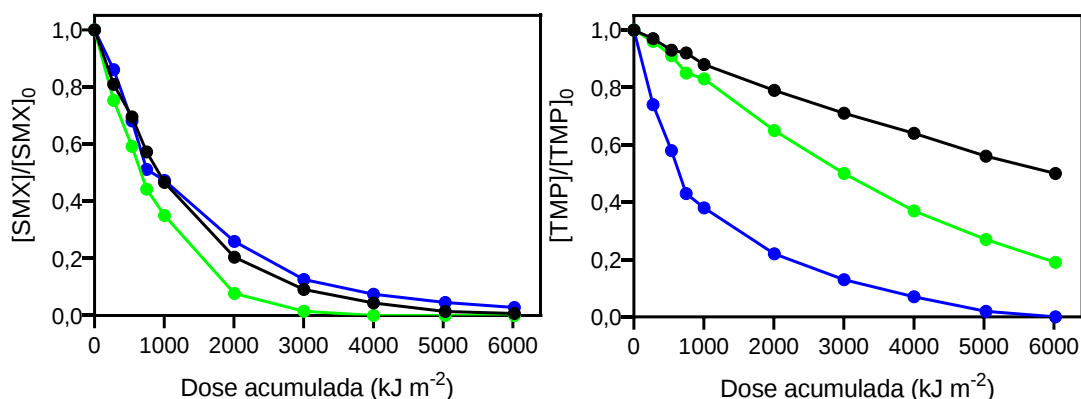


Figura 1.6: Comparação da fotólise de SMX e TMP em água (-●-) e na presença de NO_3^- (-●-) e AH (-●-) em água ultrapura. Condições: 10 mg L^{-1} de NO_3^- , 143 mg L^{-1} de AH, 10 mmol L^{-1} de isopropanol e $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e TMP em pH 7,2.

No entanto, a presença desse fotossensibilizador melhorou a cinética do SMX, pois apenas 4000 kJ m^{-2} de dose acumulada de radiação solar foram necessários para a degradação total do antibiótico, uma diminuição de 30% no tempo de exposição à radiação solar em comparação com os experimentos feitos na ausência de NO_3^- .

A fotodegradação dos antibióticos aumentou na presença desses componentes devido à contribuição do processo de fotólise indireta, uma vez que ambos podem induzir a geração de ERO, que podem reagir com os antibióticos, intensificando sua degradação. A matéria orgânica dissolvida como o AH pode ser elevado a um estado excitado transitório após a absorção de luz, que pode reagir diretamente com compostos-alvo, melhorando sua fotodegradação, ou com oxigênio dissolvido para formar ERO como mostrado nas Equações 7-11 (Oliveira *et al.*, 2019; Ribeiro *et al.*, 2019; Torres-Palma *et al.*, 2019). Já o NO_3^- sob radiação também pode gerar espécies oxidantes como $\text{HO}^\bullet$ e $\text{NO}_3^\bullet$ (Equação 5), que, assim como as geradas pela matéria orgânica, também participam do processo de fotólise indireta e aumentam a degradação dos antibióticos (Ribeiro *et al.*, 2019).

Considerando que nas amostras de LS há a presença de NO_3^- e matéria orgânica, torna-se crucial investigar a ocorrência de fotólise indireta dos antibióticos na matriz. Com esse propósito, foram feitos experimentos adicionando isopropanol nas amostras de LS, que tem a capacidade de agir como sequestrante de $\text{HO}^\bullet$.

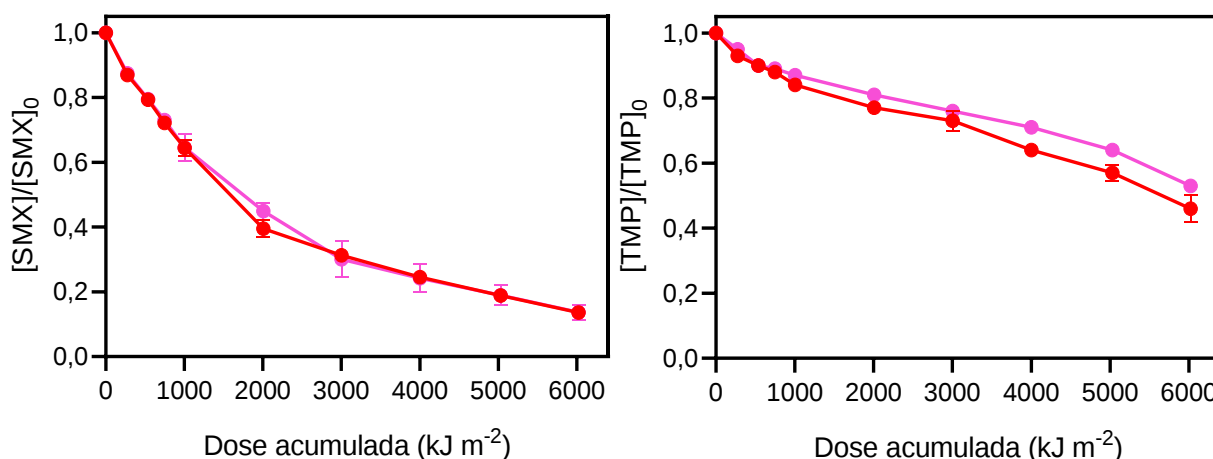


Figura 1.7: Comparação da fotólise de SMX e TMP em LS (—●—) e na presença de isopropanol (—○—) em LS. Condições: 10 mmol L⁻¹ de isopropanol e 500 µg L⁻¹ de SMX e TMP em pH 7,2.

Os resultados desses experimentos mostraram que a presença de isopropanol não teve um impacto significativo na fotólise de SMX. Entretanto, a fotólise de TMP foi levemente afetada pela presença do sequestrante. O $t_{1/2}$ do TMP aumentou de 82,9 h em LS sem isopropanol para 103,1 h na presença do isopropanol, enquanto o do SMX apresentou resultados semelhantes, 28,5 h sem isopropanol para 28,2 com o sequestrante (Tabela 1.3).

Com base nos resultados apresentados até agora, observa-se que a fotólise de TMP é mais afetada pela presença dos fotossensibilizadores NO₃⁻ e AH, assim como pelo isopropanol, em comparação com a fotólise de SMX.

Essa observação alinha-se com as conclusões de Ryan *et al.* (2011), que investigaram o processo de fotólise de SMX e TMP. A análise revelou que, no caso do SMX, 48% da fotodegradação em águas residuárias ocorre por meio do processo direto. No entanto, para o TMP, apenas 18% de sua fotodegradação é atribuída à fotólise direta. A remoção efetiva deste antibiótico é predominantemente mediada por fotossensibilizadores, sendo que o radical HO• contribui com 62%, e a matéria orgânica responde por 20% da fotólise desse fármaco.

Estudos anteriores também corroboraram esse padrão de comportamento dos antibióticos. Enquanto o SMX é majoritariamente fotodegradado por fotólise direta, a fotólise do TMP é mais lenta e de maneira mais eficiente na presença de fotossensibilizadores (Boreen *et al.*, 2004; Luo *et al.*, 2012; Sirtori *et al.*, 2010; Zhou; Moore, 1997).

Conforme evidenciado por Luo *et al.* (2018), a fotólise direta depende da estrutura molecular, que no caso do SMX está provavelmente relacionada aos múltiplos locais de dissociação nas ligações $\text{—NH}_2\text{—}$, —S— , —NH— , —N—O— . Além disso, as ligações duplas conjugadas do anel isoxazol e entre os átomos de S e O no SMX facilitam transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de baixa energia, aumentando a absorvidade do composto.

As diferenças estruturais entre as duas moléculas também influenciam a lacuna de energia entre os orbitais HOMO e LUMO. Enquanto a lacuna $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ do TMP é de 5,26 eV, a lacuna do SMX é de 4,94 eV. Uma lacuna maior entre os valores $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ indica uma maior energia de absorção para o TMP e uma reação de fotólise mais lenta, enquanto o SMX, com um valor de lacuna menor, apresenta uma reação mais rápida (Jodeh *et al.*, 2022; Luo *et al.*, 2018).

Combinado a tudo isso, o SMX possui uma característica de fosforescência intensa, com emissão máxima em 410 nm, o que indica que pode formar estados excitados tripleto em contraste com o TMP. A presença de estados excitados tripleto é um indicador de reatividade fotoquímica, o que justifica o maior potencial do SMX para participar de reações fotoquímicas em contraste com o TMP, que apresenta maior persistência sob irradiação (Zhou; Moore, 1997).

O decaimento da concentração dos antibióticos como resultado da fotólise solar em água ultrapura e amostras de LS são mostrados na Figura 1.8.

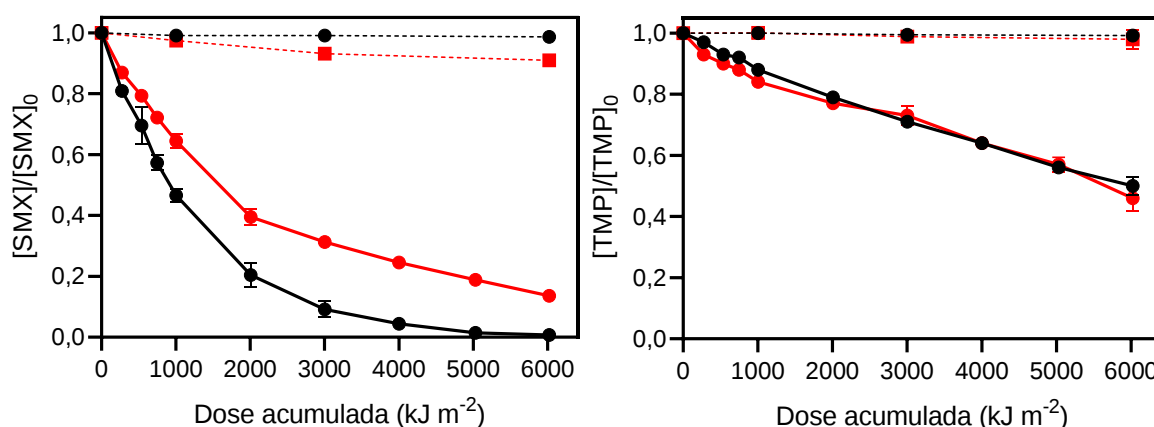


Figura 1.8: Comparação da fotólise de SMX e TMP em água ultrapura (—●—) e em amostras de LS (---●---). Condições: $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e TMP em pH 7,2. As linhas pontilhadas representam os resultados obtidos nos experimentos controles no escuro.

Capítulo 1

Ao comparar os resultados, foi possível perceber que apenas a fotólise do SMX foi afetada pela matriz. Comparado com os resultados de influência do pH (Figura 1.5), o pH teve uma influência maior na fotólise dos antibióticos do que a matriz aquática. O $t_{1/2}$ do SMX aumentou de 12,0 horas para 28,5 horas nas amostras de LS (Tabela 1.3). No entanto, o $t_{1/2}$ do TMP não foi significativamente afetado pela matriz, e nenhuma diferença significativa nas porcentagens de degradação nem constantes cinéticas foi observada. Os controles no escuro mostraram uma diminuição de menos de 10% na concentração de SMX após 6000 kJ m⁻² e ainda menor no caso do TMP, indicando uma hidrólise ou biodegradação negligenciável no período avaliado.

Como observado nos resultados dos itens anteriores, com a adição de fotossensibilizadores em água ultrapura, a fotólise foi favorecida. Porém nas amostras de LS, foram observados resultados opostos. Os mecanismos envolvidos na fotólise de medicamentos em matrizes complexas como LS não são totalmente compreendidos, uma vez que várias reações simultâneas podem contribuir para o processo de degradação e até mesmo dificultar a fotodegradação de micropoluentes (Guo *et al.*, 2022; Ribeiro *et al.*, 2019).

Os resultados obtidos nesse trabalho podem estar relacionados a essa complexidade da matriz, que além de NO₃⁻ e AH pode contar diversas outras espécies. Como pode ser visto no APÊNCICE A, nas amostras de lagoa de sedimentação há, espécies como cloreto (60 mg L⁻¹) e carbonato (50,47 mg L⁻¹) que ao contrário do NO₃⁻ podem sequestrar HO[•], e dificultar a fotólise indireta. Além disso, a turbidez das amostras de LS (86 NTU) também pode afetar a fotodegradação pois dificulta a penetração de radiação solar (Guo *et al.*, 2022; Ribeiro *et al.*, 2019).

Com os resultados obtidos nessa parte do trabalho é possível avaliar qual a contribuição da fotólise do SMX e do TMP na remoção destes compostos, que pode ocorrer naturalmente durante o tempo de residência nas ETE. Para tal, foi feita uma comparação entre o tempo de residência dos antibióticos na LS na ETE e os resultados de fotólise obtidos no estudo.

O período máximo que os antibióticos podem ser expostos à irradiação solar durante o tempo em que permanecem na LS foi estimado com base no tempo de residência do efluente na LS fornecido pela DAAE, que é de 41 horas.

Capítulo 1

Considerando os dados de variabilidade do período de luz solar de acordo com a latitude, apresentado por Pereira *et al.* (2017) (Figura 1.9), destaca-se que no cenário ideal, entre os meses de novembro e janeiro a ETE de Araraquara, localizada a $-21,8^\circ$ de latitude, experimenta um fotoperíodo maior que 13 horas.

Entretanto, considerando o tempo de residência da LS, os antibióticos ficam expostos à irradiação solar por um máximo de 26 horas. Levando em consideração os valores de $t_{1/2}$ de 28,5 h e 82,9 h para SMX e TMP, respectivamente (Tabela 1.3), 26 horas não são suficientes para atingir nem mesmo uma fotodegradação de 50% de qualquer um dos antibióticos. Nessas condições, espera-se que seja descarregada uma mistura de SMX e TMP inalterados e dos fotoprodutos no efluente final da ETE.

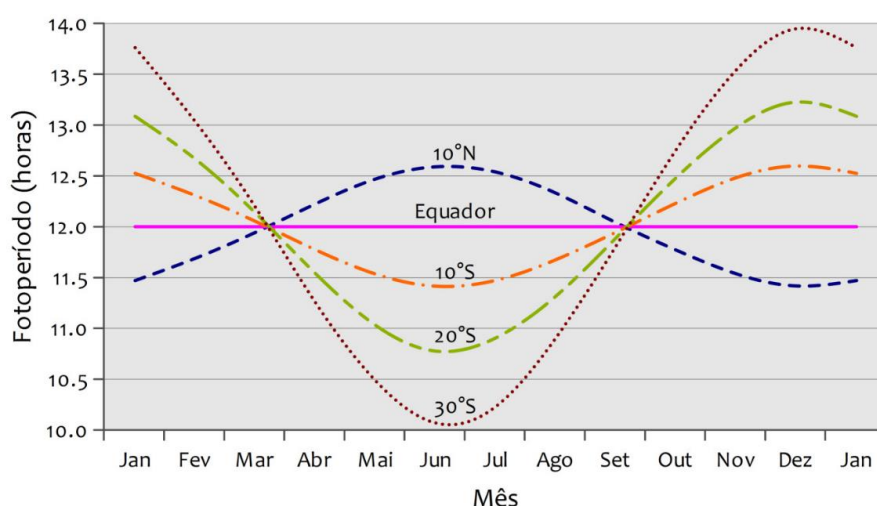


Figura 1.9: Variabilidade do fotoperíodo ao longo do ano para diferentes latitudes.

Retirado de Pereira *et al.* (2017)

1.4.5 Produtos de Fotólise Solar dos Antibióticos

Para avaliar os fotoprodutos gerados durante a fotólise, os antibióticos foram irradiados separadamente em água ultrapura. Os fotoprodutos foram analisados usando LC-MS/MS e suas estruturas foram elucidadas por comparação com dados da literatura (detalhes dos produtos são apresentados no APÊNDICE B).

Para o TMP, foram identificados oito fotoprodutos (Figura 1.10) que já foram determinados em estudos anteriores e são formados por mecanismos de oxidação,

Capítulo 1

hidroxilação e desmetilação durante o processo de fotodegradação (Luo *et al.*, 2012; Michael *et al.*, 2012; Sirtori *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2020c).

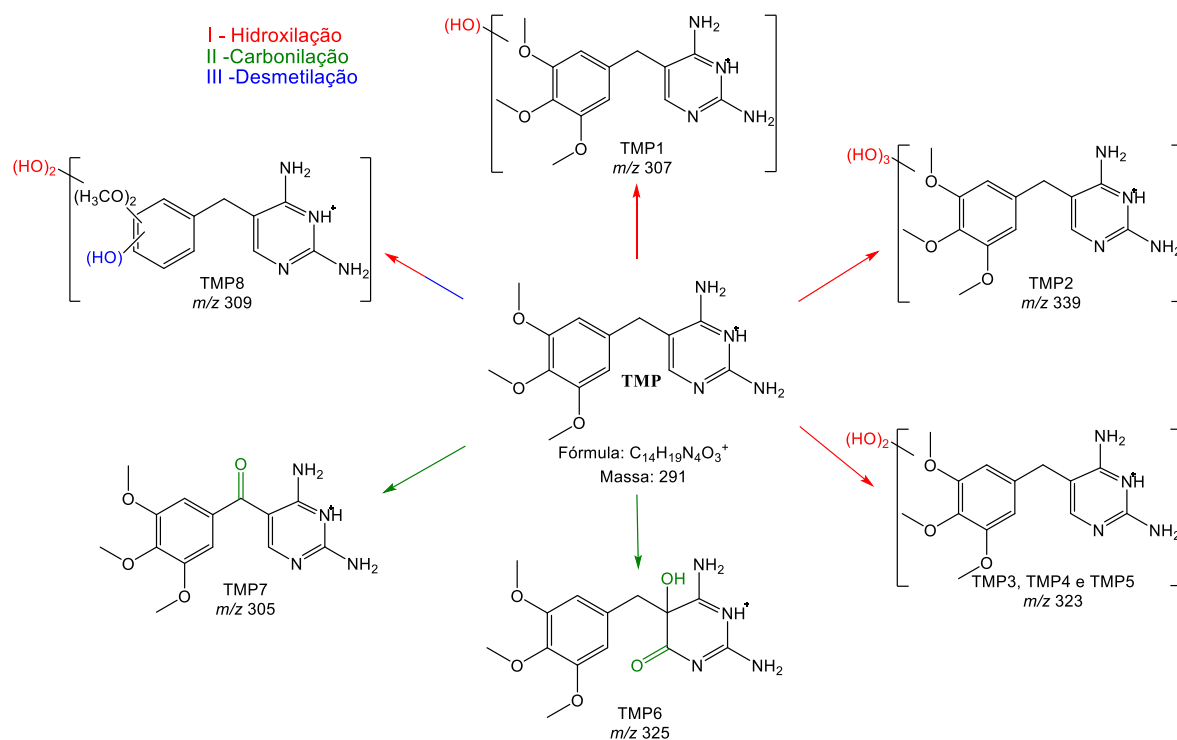


Figura 1.10: Fotoprodutos identificados durante a fotólise do TMP: Estruturas e m/z dos íons protonados. Condições: 1 mg L^{-1} de TMP, pH 7,2.

Como os radicais $\text{HO}^\bullet$ são não seletivos, foram detectados três isômeros com m/z 323, assim como em um estudo anterior (Sirtori *et al.*, 2010). Além disso, não foi detectado nenhum produto com m/z menor que o TMP (291) o que indica que não houve clivagem da molécula durante a fotólise.

Os fotoprodutos TMP1 (m/z 307), TMP2 (m/z 339) e os três isômeros TMP3, TMP4 e TMP5 (m/z 323), são resultado da hidroxilação direta do TMP. Já os fotoprodutos TMP6 (m/z 325) e TMP7 (m/z 305), foram obtidos por carbonilação do anel piridínico e do grupo metileno, respectivamente. O fotoproduto TMP8 (m/z 309), por outro lado, é resultado de desmetilação e hidroxilação do TMP (Michael *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2020).

Todos os fotoprodutos do TMP permaneceram presentes na solução mesmo após mais de 94 horas de exposição à irradiação solar, indicando sua resistência à fotólise. No entanto, estudos anteriores (Michael *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2020)

Capítulo 1

demonstraram que nenhum dos fotoprodutos identificados neste trabalho possui toxicidade relevante, sugerindo um baixo risco para o ambiente aquático.

Para o SMX, foram detectados seis fotoprodutos (Figura 1.11) que também já foram encontrados em estudos anteriores. Entre eles, o SMX1 (m/z 216) foi obtido após a abertura do anel isoxazol (Trovó *et al.*, 2009). Os isômeros SMX2 e SMX3 (m/z 270) resultaram de reações de hidroxilação (Segalin *et al.*, 2022; Willach *et al.*, 2018). O produto SMX4 (m/z 272) pode ser formado após a quebra da ligação dupla do anel isoxazol e após hidroxilação (Trovó *et al.*, 2009). Já o SMX5 (m/z 239) é resultante da perda do grupo NH_2 durante a fotólise (BONVIN *et al.*, 2013) e SMX6 (m/z 254), que é um isômero do SMX, é obtido após rearranjo do anel isoxazol (Bonvin *et al.*, 2013; Gmurek *et al.*, 2015; Trovó *et al.*, 2009).

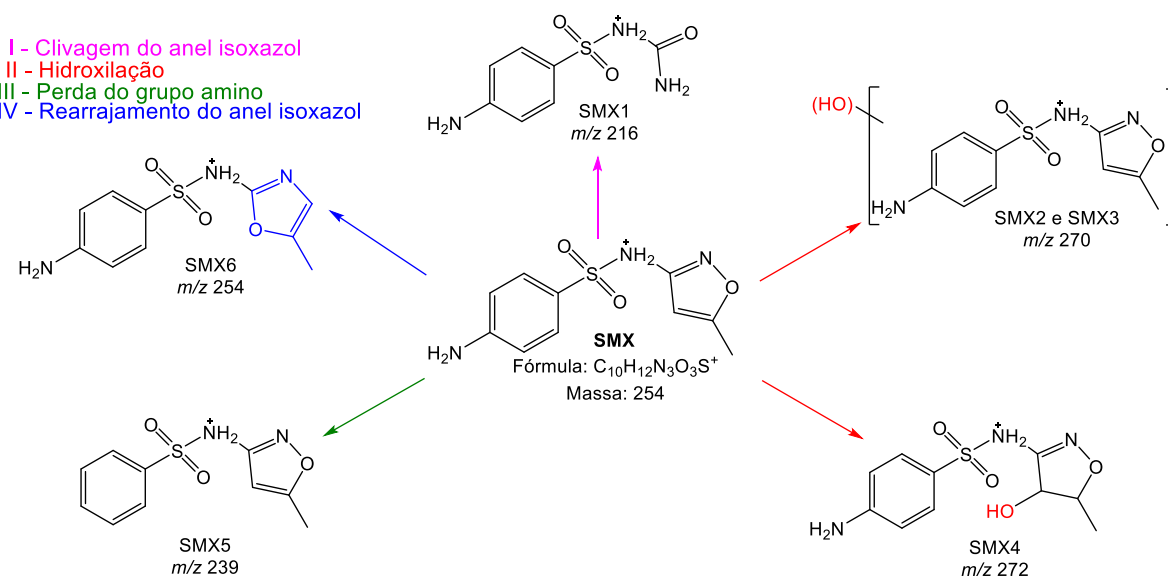


Figura 1.11: Fotoprodutos identificados durante a fotólise do SMX: Estruturas e m/z dos íons protonados. Condições: 1 mg L^{-1} de SMX; pH 7,2.

A persistência dos fotoprodutos do SMX em solução, mesmo após 94 horas de exposição solar, foi semelhante ao comportamento observado com os fotoprodutos do TMP. A toxicidade dos produtos do SMX para organismos não alvos tem sido objeto de estudos, e há divergências quanto à sua capacidade de causar danos significativos (Gmurek *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2022).

Um estudo conduzido por Trovó *et al.* (2009), destacou um aumento na toxicidade em meios contendo os produtos do SMX. Já outro estudo conduzido por

Capítulo 1

Wang *et al.* (2022), não conseguiu afirmar categoricamente a toxicidade dos produtos do SMX. No entanto, observou-se que a aplicação de processos complementares pode mitigar os efeitos adversos, proporcionando continuidade na degradação dos antibióticos e seus subprodutos.

Esses resultados, sugerem a necessidade de explorar estratégias complementares para minimizar os potenciais impactos desses produtos no ambiente, enfatizando a continuidade na degradação por processos complementares uma vez que apenas a fotólise solar não é suficiente.

1.4.6 Desinfecção

Considerando a importância da desinfecção em uma ETE, que pode ser alcançada durante a irradiação, a quantificação de patógenos foi realizada nas amostras coletadas na LS, antes e depois da exposição à irradiação solar, para avaliar se a exposição durante o tempo de residência na LS levaria à inativação desses patógenos.

Todos os microrganismos-alvo, coliformes totais e termotolerantes, e *Escherichia coli*, foram reduzidos a concentrações abaixo do LQ de 1 CFU/100 mL após 6000 kJ m⁻² de energia solar acumulada, enquanto nos controles no escuro, a redução foi muito menor, comprovando que a inativação total ocorreu devido à exposição à irradiação solar e mostrando a eficiência da irradiação solar para reduzir a carga microbiana no LS (Figura 1.12)

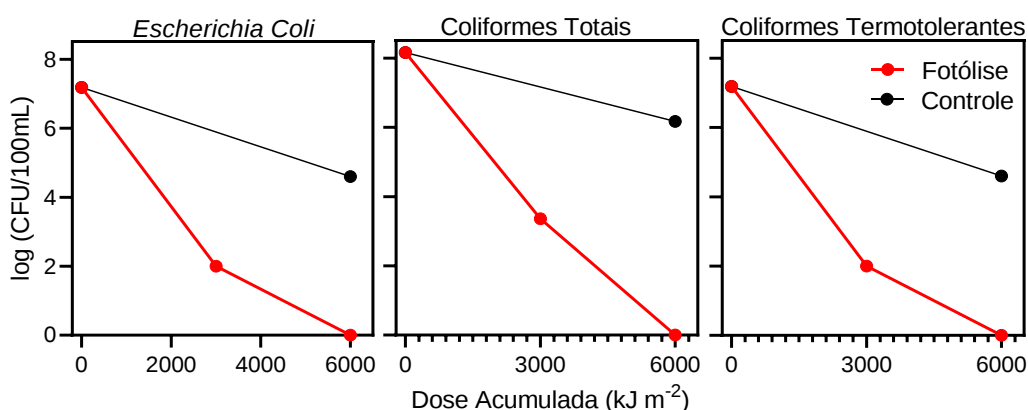


Figura 1.12: Inativação de patógenos em amostras de lagos de sedimentação por irradiação solar (—●—) e controles no escuro (—●—).

Capítulo 1

Em resumo, a incidência da irradiação solar na LS pode resultar em danos celulares internos dos patógenos presentes por duas vias principais. A primeira envolve danos ao DNA pela absorção direta da radiação. Na segunda, a absorção de luz pelo patógeno promove uma formação excessiva de ERO intracelulares que, por meio de diversas reações, causam danos letais ao microrganismo, levando à sua inativação (Giannakis *et al.*, 2016; Ho; Goethals, 2020).

Em matrizes mais complexas com a presença de fotossensibilizadores, como matéria orgânica, a inativação microbiana também pode ocorrer por meio da geração de HO• e outras espécies oxidantes no meio. Essas espécies podem atuar como desinfetantes e contribuir para a inativação de patógenos (Mcguigan *et al.*, 2012).

Embora esses resultados tenham demonstrado que a desinfecção total das amostras de LS ocorre por meio da radiação solar, é importante observar que isso foi alcançado após 14 dias de experimento (média de 5,5 horas de exposição solar diária). Como mencionado anteriormente, o tempo de residência da LS na ETE de Araraquara é de apenas 41 horas, tempo insuficiente para alcançar a desinfecção total.

Estudos anteriores comparando os resultados da desinfecção por irradiação solar com a desinfecção por irradiação solar combinada com foto-Fenton também mostraram uma inativação mais lenta ou incompleta de bactérias ao aplicar apenas a irradiação solar (Ndounla *et al.*, 2013; Rodríguez-Chueca *et al.*, 2014). Dessa forma apesar de efetiva a desinfecção por radiação solar é lenta e insuficiente nas condições adotadas na ETE.

1.5 CONCLUSÃO

Nessa primeira parte do trabalho foi avaliada a influência do processo natural de fotólise na dinâmica dos antibióticos SMX e TMP durante sua permanência na LS. A fotólise é mais lenta nas condições naturais de pH da LS (pH 7,2) do que em pH 4. Os fotossensibilizadores NO₃⁻ e AH, mostraram aumentar a fotólise indireta do TMP, pois ambos induzem a geração de ERO, entretanto não influenciaram tanto na fotólise do SMX, pois esse composto é mais suscetível à fotólise direta. Estudos na presença de isopropanol permitiram verificar que HO• não desempenha um papel relevante na

Capítulo 1

fotólise indireta de SMX, mas afeta ligeiramente a de TMP devido ao tipo de fotólise a que cada um é mais propenso. Destaca-se que a fotólise do SMX e do TMP é mais sensível às variações de pH do que à composição da matriz. De maneira geral, a exposição dos antibióticos SMX e TMP à irradiação solar em LS pode promover tanto a fotólise desses antibióticos, quanto a desinfecção da matriz, porém é necessário um longo tempo de exposição solar (>70 h). Dessa forma, considerando as cinéticas de degradação obtidas e o tempo de residência na LS (41 horas), é possível concluir que a fotólise solar nessas condições não é suficiente para proporcionar a fotodegradação total dos antibióticos e a desinfecção do efluente, sendo necessário aplicação de processos complementares.

**CAPÍTULO 2: PROCESSO FOTO-FENTON PARA DEGRADAÇÃO DE SMX E TMP
EM EFLUENTE DE ETE UTILIZANDO ÓXIDO DE FERRO SUPORTADO EM AREIA
COMO CATALISADOR**

2.1 INTRODUÇÃO

Uma variedade de materiais tem sido estudada como potenciais fontes e suportes para o Fe, visando desenvolver catalisadores para aplicação no processo foto-Fenton. Entretanto, há um interesse particular em materiais que sejam acessíveis, de baixo custo e ambientalmente seguros. Entre os minerais, fontes e suportes naturais utilizados, podem ser citados a argila (de Jesus; Lima; Nogueira, 2022), carvão ativado (He *et al.*, 2022), calcopirita (Labiadh *et al.*, 2019), Schwertmanita (Li, T. *et al.*, 2021) e lodo de ETE (de Jesus *et al.*, 2023). Materiais de silicato, como sílica mesoporosa, quartzo, zeólita e saponita, também estão sendo cada vez mais usados como suporte para catalisadores Fenton devido à sua estabilidade química, resistência mecânica e baixo custo (He *et al.*, 2016).

A areia é um mineral de silicato duro, resistente ao desgaste e quimicamente estável, com o SiO_2 sendo seu principal componente (Wang *et al.*, 2023). Devido à sua acessibilidade e baixo custo, a areia tem sido empregada como suporte para óxidos de ferro e aplicada no tratamento de águas contaminadas com metais (Khan *et al.*, 2021; Lee *et al.*, 2012; Rahman *et al.*, 2013).

Apesar dos resultados promissores na remoção de metais em águas utilizando catalisadores de ferro suportados em areia, a aplicação desse catalisador para o tratamento de efluentes contendo contaminantes orgânicos é uma área ainda sub explorada.

Entre os escassos estudos dedicados a essa finalidade, destaca-se o trabalho de Omri *et al.* (2020), que investigou a eficiência de areia revestida com ferro no processo foto-Fenton para degradação do corante alaranjado de metila em água, apresentando resultados promissores. Nesse estudo, a aplicação da areia revestida com o óxido de ferro, Fe_2O_3 (hematita), levou à descoloração total da solução do corante em apenas 60 min, indicando a eficiência do material. Além disso, ao empregar o catalisador em amostras de efluentes têxteis, os resultados foram igualmente positivos, com uma redução média de 88% na densidade óptica e 79% na DQO do efluente. Esses resultados indicam a capacidade do catalisador de ferro suportado em areia em não apenas facilitar a degradação de compostos orgânicos,

Capítulo 2

mas também destacam seu potencial aplicado à tratamento de efluentes contaminados.

Diante dos resultados promissores da aplicação de catalisadores de Fe suportado em areia e considerando a escassez de estudos que explorem essa temática, o estudo mostrado neste capítulo busca contribuir com o tema por meio da investigação da aplicação de óxido de ferro suportado em areia (OFSA) em processo foto-Fenton para a degradação de antibióticos em efluente provenientes de estações de tratamento de esgoto (ETE). Até o momento, o emprego de areia modificada com Fe em um processo foto-Fenton para a degradação de antibióticos, como sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP), é inédito. Além disso, o estudo propõe o uso de um catalisador que pode ser aplicado em reatores do tipo fluidizados, sem ser arrastado pelo fluxo, devido à sua maior densidade em comparação com outros materiais catalíticos mais leves. Essa característica permite que os catalisadores permaneçam na zona de reação, otimizando a eficiência do processo e torna mais viável a aplicação do processo foto-Fenton no tratamento de efluentes.

2.2 OBJETIVOS

O objetivo deste capítulo foi sintetizar um catalisador à base de OFSA para avaliar sua aplicação em processo foto-Fenton, otimizar as condições de trabalho e estudar a capacidade do material para ser utilizando sob radiação solar para o tratamento de efluente de ETE, visando a degradação dos antibióticos SMX e TMP nessa matriz.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Reagentes

A cumarina (99,9%), a 7-hidroxycumarina (99%), catalase bovina (2300 unidade mg^{-1}), o tert-butanol (>99%) e os antibióticos sulfametoxazol ($\geq 98\%$), trimetoprima (99,8%), foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O ácido fórmico (88%) e o isopropanol (grau HPLC) foram obtidos de J.T. Baker. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), hidróxido de sódio (NaOH, 98%), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-98%), acetato de sódio

Capítulo 2

(99-100%), cloridrato de hidroxilamina (96%) e o cloreto férrico (FeCl_3 , 97-102%) foram obtidos da Synth. O metanol (grau HPLC) foi adquirido da Supelco. 1-10-ortofenantrolina (99,5%) e o metavanadato de amônio (99%) foram obtidos da Vetec. O ácido clorídrico (37%) foi obtido da Scharlau.

Todas as soluções aquosas foram feitas com água ultrapura Millipore Milli-Q, com resistividade de 18,2 M Ω cm.

2.3.2 Preparo de Catalisador de Óxido de Ferro Suportado em Areia

A areia utilizada como suporte possuía uma granulometria $\geq 0,125$ mm e $\leq 0,212$ mm. O catalisador OFSA foi preparado com base nas metodologias descritas por Benjamin *et al.* (1996) e Khan *et al.* (2021) para obtenção de areia revestida com hematita. A hematita é um óxido de ferro que pode ser formado a partir da hidrólise forçada de Fe^{3+} , sob aquecimento e em condições ácidas (pH 1-2). Nesse valor de pH o Fe^{3+} está na forma do complexo hexaaquaferro(III) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, que sofre hidrólise com eliminação gradual dos prótons das moléculas de água formando espécies mono e binucleares, que continuam reagindo até precipitar em forma de óxidos (Schwertmann; Cornell, 2003)

Inicialmente, 200 g de areia foram deixados em HCl 1 mmol L⁻¹ por 24 h, depois filtrados e secos a 110 °C por 12 h (Figura 2.1a). Em seguida, 27,03 g de FeCl_3 foram adicionados a 200 mL de água Mill-Q e o pH ajustado para 1 com adição gota a gota de HCl 2 mol L⁻¹, a solução foi mantida em agitação por 30 min. Após esse tempo, 200 g da areia seca foram adicionados à solução e deixados em agitação (900 rpm) por 1 h a 80 °C e por mais 1 h a 110 °C, até quase todo o líquido ter evaporado (Figura 2.1b). A mistura foi então colocada em um cadinho e aquecida a 110 °C por 3 h em mufla e por mais 3 h a 550 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ (Figura 2.1c).

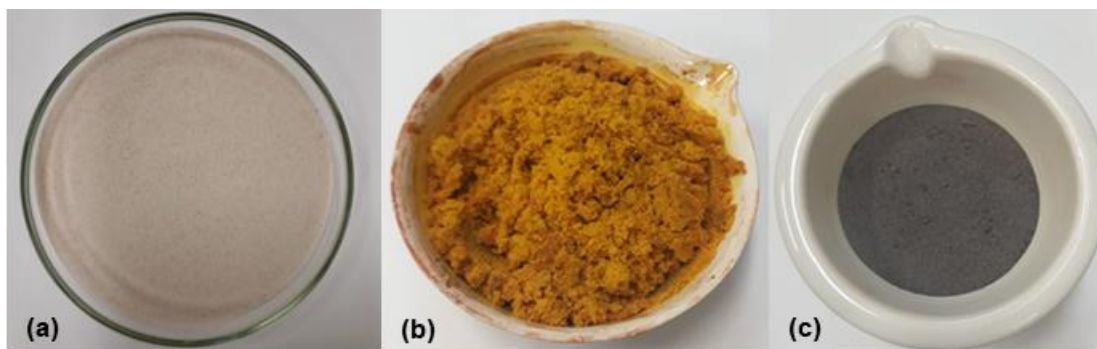


Figura 2.1: Aspecto do material durante as etapas de síntese: areia lavada com HCl (a), areia mais ferro antes do tratamento térmico (b) e OFSA (c).

2.3.3 Caracterização do Catalisador OFSA

A composição elementar do material foi avaliada por fluorescência de raios X (FRX) por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva Shimadzu EDX-720.

O OFSA também foi caracterizado pela técnica de difratometria de raios X (DRX) no equipamento Bruker D8 Advance Eco, utilizando radiação Cu K α , corrente de emissão de 25 mA e operando a 40 kV de 5 a 120° (2 θ) com velocidade de 0,01° s⁻¹.

A carga prevalente no OFSA conforme a variação do pH do meio (ajustado por HCl ou NaOH 0,05 mol L⁻¹) foi determinada por Potencial Zeta, utilizando o equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS90 com potência 100 VA.

A morfologia do OFSA foi analisada por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do IQ-UNESP utilizando o equipamento da marca JEOL, modelo JSM-7500F, acoplado a um analisador de composição química elementar por energia dispersiva (EDS). As amostras foram dispersas em água com auxílio de ultrassom por 20 min, e secas em suporte específico antes das análises.

As análises por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas utilizando um modelo convencional XPS K-Alpha, da Thermo Scientific, com radiação Al K α (h ν = 1486 eV) como fonte de excitação. Os espectros de alta resolução de XPS foram registrados com uma energia de passagem de 50 eV,

com um incremento de 0,10 eV por etapa. A análise dos espectros de XPS foi realizada utilizando o software CASA XPS.

2.3.4 Experimentos de Degradação por Processo foto-Fenton

Os experimentos de degradação foram realizados em reator com agitação magnética, feito de vidro âmbar (5,5 cm de altura e 9,5 cm de diâmetro) contendo o catalisador, H_2O_2 e 250 mL de solução mista dos antibióticos SMX e TMP ($200 \mu\text{g L}^{-1}$ cada), sob irradiação UV de duas lâmpadas de luz negra de 15 W de potência e comprimento de onda máximo de emissão em 365 nm. Em tempos pré-determinados (0, 15, 30, 60 90 e 120 min), alíquotas foram retiradas, filtradas com filtro de fluoreto de polivinilideno (PVDF) $0,45 \mu\text{m}$ e analisadas em HPLC-DAD-UV.

Com o objetivo de interromper a reação pela decomposição do peróxido de hidrogênio residual, em cada alíquota foram adicionados 40 μL de solução $0,2 \text{ g L}^{-1}$ da enzima catalase bovina antes das análises em HPLC-DAD-UV (Arslan-Alaton, 2007).

2.3.4.1 *Efeito da dose do catalisador, concentração de H_2O_2 e do pH*

Buscando encontrar a melhor condição para aplicação do catalisador e estudar os efeitos de alguns parâmetros na degradação dos antibióticos, foram realizados experimentos de degradação dos antibióticos variando a dose de catalisador em 0,25, 0,5 e $0,75 \text{ g L}^{-1}$, a concentração de peróxido de hidrogênio em 2,5, 5,0 e 10 mmol L^{-1} e o pH da solução em 3,0, 5,0 e 7,0. Também foram realizados experimentos controles para avaliar a contribuição de outros processos na degradação dos antibióticos. Dessa forma, além da degradação dos antibióticos por processo foto-Fenton, foi estudada a remoção por processo de adsorção (OFSA), fotólise UV (UV), fotocatalise (OFSA + UV), peroxidação fotoassistida (UV + H_2O_2) e Fenton (OFSA + H_2O_2).

Os resultados sobre a eficiência das condições aplicadas e contribuição de outros processos serão representados em termos da diminuição da concentração dos antibióticos em função do tempo de reação.

Capítulo 2

2.3.4.2 Experimentos de reuso do catalisador de OFSA

A possibilidade de reuso do catalisador foi estudada durante aplicação do mesmo material por 5 ciclos de processo foto-Fenton em água ultrapura com 200 µg L⁻¹ de SMX e TMP nas condições otimizadas. Após cada ciclo o catalisador foi filtrado, seco a 110 °C por 2 h, pesado e reutilizado. A concentração dos fármacos e o volume da solução foram ajustadas de acordo com a massa do catalisador, considerando que entre os ciclos ocorre perda de material.

2.3.4.3 Efeito da inibição do radical HO•

Buscando entender a participação dos radicais HO• na degradação dos antibióticos, foram conduzidos experimentos na presença de isopropanol e t-butanol que são sequestrantes desses radicais. Tanto o isopropanol quanto o t-butanol reagem rapidamente com o HO• com constante de velocidade de reação igual a $3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $0,4 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Na presença desses reagentes os radicais não ficam disponíveis para reagir com os fármacos, dessa forma é possível avaliar se a degradação ocorre via radical HO• ou por meio de outra ERO (He *et al.*, 2016).

Os experimentos foram realizados adicionando os inibidores em excesso (100 mmol L⁻¹) para garantir que todo o radical HO• gerado fosse totalmente capturado do meio (Emídio *et al.*, 2020).

2.3.4.4 Aplicação em efluente de ETE e foto-Fenton solar

Após estudo das melhores condições de trabalho e do reuso do catalisador, o material foi aplicado para degradação dos fármacos sob radiação solar em efluente coletado na ETE de Araraquara.

Assim como no estudo da fotólise dos antibióticos, as amostras do efluente foram coletadas em frascos âmbar, filtradas a vácuo com papel filtro quantitativo, faixa azul de 80 g, e armazenadas a 4 °C por até duas semanas. Antes dos experimentos as amostras foram enriquecidas com cada um dos antibióticos até uma concentração

Capítulo 2

de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os principais parâmetros físico-químicos das amostras são apresentados no APÊNDICE A

A atividade catalítica do material também foi avaliada sob radiação solar, utilizando o mesmo reator com agitação magnética e vidro âmbar utilizado nos experimentos anteriores. Nos experimentos de foto-Fenton solar as alíquotas foram retiradas nos mesmos tempos pré-determinados, porém a cada retirada a dose acumulada de radiação foi anotada para que permanecesse constante em todos os experimentos. As alíquotas foram retiradas após 0, 15, 30, 60, 120 e 180 min que corresponde a 0, 28, 56, 110, 220 e 313 kJ m^{-2} de dose de radiação solar acumulada.

2.3.5 Análises Químicas

2.3.5.1 *Quantificação de radicais $\text{HO}^\bullet$ gerados durante o processo foto-Fenton com OFSA*

A geração do radical hidroxila no meio reacional na presença de OFSA foi estimada pela quantificação do composto fluorescente 7-hidroxycumarina (7-HC), gerado a partir da reação da cumarina com os $\text{HO}^\bullet$.

O produto 7-HC foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência, acoplada ao detector de fluorescência (HPLC-FL), utilizando uma coluna Luna C18 Phenomenex (150 x 4,6 mm; 5 μm), à temperatura de 40 $^\circ\text{C}$, fase móvel de metanol:água (40:60, v/v), vazão de 0,8 mL min^{-1} , volume de injeção de 20 μL e comprimentos de onda de emissão e excitação fixados em 332 nm e 456 nm, respectivamente (Lin *et al.*, 2015).

Para avaliar a geração do radical $\text{HO}^\bullet$, 250 mL de cumarina 1 mmol L^{-1} foram adicionados no mesmo reator utilizado nos experimentos de fotodegradação, na presença de luz, catalisador OFSA e H_2O_2 . Alíquotas foram retiradas nos mesmos tempos dos experimentos de fotodegradação e analisadas em HPLC-FL.

A concentração de 7-HC foi calculada a partir da equação da reta $y = 438190,5x + 5187,7$, obtida por meio da curva analítica de 7-HC construída com r de 0,9999 e LD e LQ de 0,06 mmol L^{-1} e 0,19 mmol L^{-1} , respectivamente.

Capítulo 2

2.3.5.2 *Determinação de peróxido de hidrogênio residual*

A concentração de peróxido de hidrogênio residual durante processo Fenton foi determinada por método espectrofotométrico, em um equipamento Shimadzu UV mini-1240, fundamentado na reação do H_2O_2 com metavanadato de amônio em meio ácido, a qual tem como produto o cátion peroxovanádio, vermelho-alaranjado, com absorção em 450 nm (Nogueira *et al.*, 2005).

Seguindo o procedimento, 5,00 mL de alíquota foram transferidos para um balão de 10,00 mL no qual foi adicionado 1,00 mL de Metavanadato de amônio ($6,2 \text{ mmol L}^{-1}$). Para o cálculo de concentração foi construída curva analítica que forneceu uma equação da reta $y = 0,2483x + 0,0224$, r de 0,9956 e LD e LQ de $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente.

2.3.5.3 *Determinação de ferro solúvel total*

A determinação do ferro solúvel total foi feita para avaliar a estabilidade do catalisador nas condições de reação e se o processo de degradação ocorre em meio homogêneo, heterogêneo ou ambos. Para tal, foi aplicado o método espectrofotométrico baseado na reação entre os íons ferrosos e 1,10-fenantrolina, originando como produto um complexo de cor vermelha com absorção em 510 nm (APHA, 2017).

Para realizar essa análise, 5,00 mL de amostra filtrada foram adicionados a um balão de 10,00 mL, juntamente com 1,00 mL de solução de hidroxilamina, 1,00 mL acetato de sódio de e 1,00 mL da solução de ortofenantrolina. Para o cálculo de concentração foi construída curva analítica que forneceu a equação da reta $y = 0,0082x + 0,0022$, r de 0,999 e LD e LQ de $0,20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,65 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

2.3.5.4 *Quantificação dos antibióticos por HPLC-DAD-UV*

Durante os experimentos de degradação, os antibióticos foram quantificados por HPLC-DAD-UV conforme metodologia otimizada descrita na Seção 1.4.1.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Caracterizações

A composição química da areia pura lavada foi determinada por FRX, servindo como referência. Esta análise permitiu obter a composição da areia a ser utilizada como suporte para o ferro. Adicionalmente, foram feitas análises nas amostras do compósito OFSA, crucial para verificar se o Fe foi de fato incorporado à areia durante o processo de síntese. Os resultados das análises por FRX, apresentados na Tabela 2.1, mostram que além de Si, elemento mais abundante (>95%), a areia tem também em sua composição Fe, Al e Ti. Em relação ao catalisador OFSA, foi possível observar um aumento na porcentagem de ferro de 1,1% na areia pura para 35,7% no OFSA, que demonstra que o óxido de ferro foi suportado na areia.

Tabela 2.1: Composição química determinada por análise de FRX da areia lavada, antes da síntese, e da areia após suporte de ferro (OFSA).

Elemento	Composição química (%)	
	Areia	OFSA
Si	95,1	59,7
Fe	1,1	35,8
Al	1,7	1,0
Ti	1,0	0,6

Os difratogramas de raios x (DRX) do OFSA mostram a presença da hematita (Fe_2O_3) e do quartzo (SiO_2), comparados com a base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) com os códigos de 15840 e 168350, respectivamente (Figura 2.2).

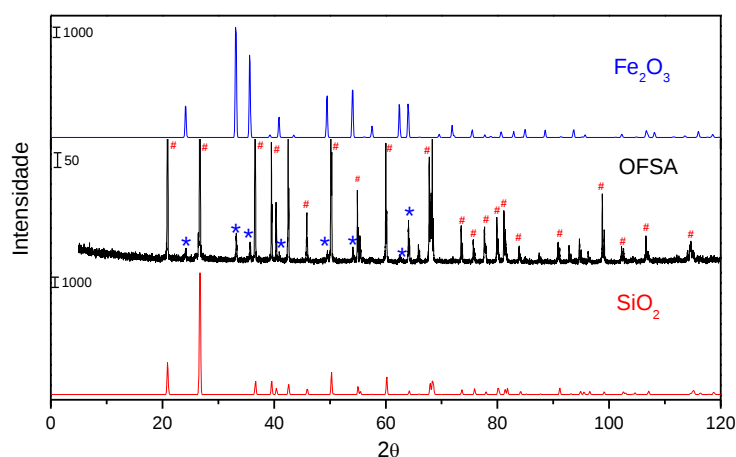


Figura 2.2: Difratograma do OFSA e dos padrões de hematita e quartzo.

Comparando os resultados do OFSA e dos padrões da ICSD, é possível observar que o catalisador apresenta picos referentes a hematita e ao quartzo. No total, 8 picos foram encontrados no OFSA compatíveis com o padrão da hematita com graus (2θ) de $24,2^\circ$, $33,1^\circ$, $35,6^\circ$, $40,6^\circ$, $49,3^\circ$, 54° , $62,5^\circ$ e $64,1^\circ$ e picos característicos do quartzo em $20,9^\circ$, $26,7^\circ$, $36,7^\circ$, $39,5^\circ$, $42,6^\circ$, $45,7^\circ$, $50,1^\circ$, 55° .

Os resultados da análise do potencial zeta forneceram os valores de carga superficial do OFSA em função do pH. Conforme ilustrado na Figura 2.3, o catalisador apresentou uma carga superficial positiva apenas em pH 2, enquanto em valores de pH mais elevados, a carga superficial do material permaneceu negativa. Este resultado está em conformidade com as características dos materiais contendo SiO_2 , que podem exibir carga positiva em baixos valores de pH devido à presença de grupos $-\text{OH}$ na superfície, os quais podem ser protonados em meio ácido. No entanto, à medida que o pH aumenta, esses grupos são desprotonados, formando grupos silanol negativamente carregados na superfície do material, tornando sua carga superficial negativa como visto nos resultados (Ibrahim *et al.*, 2023).

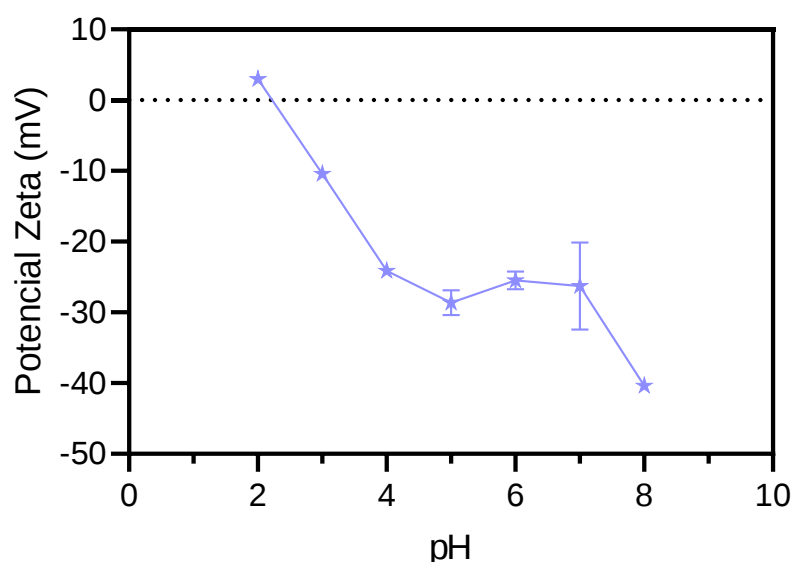


Figura 2.3: Potencial Zeta em função do pH do catalisador OFSA.

A morfologia e a composição química básica na superfície da areia pura e do OFSA antes e após o uso foram avaliadas por MEV, e EDS que são mostrados na Figura 2.4.

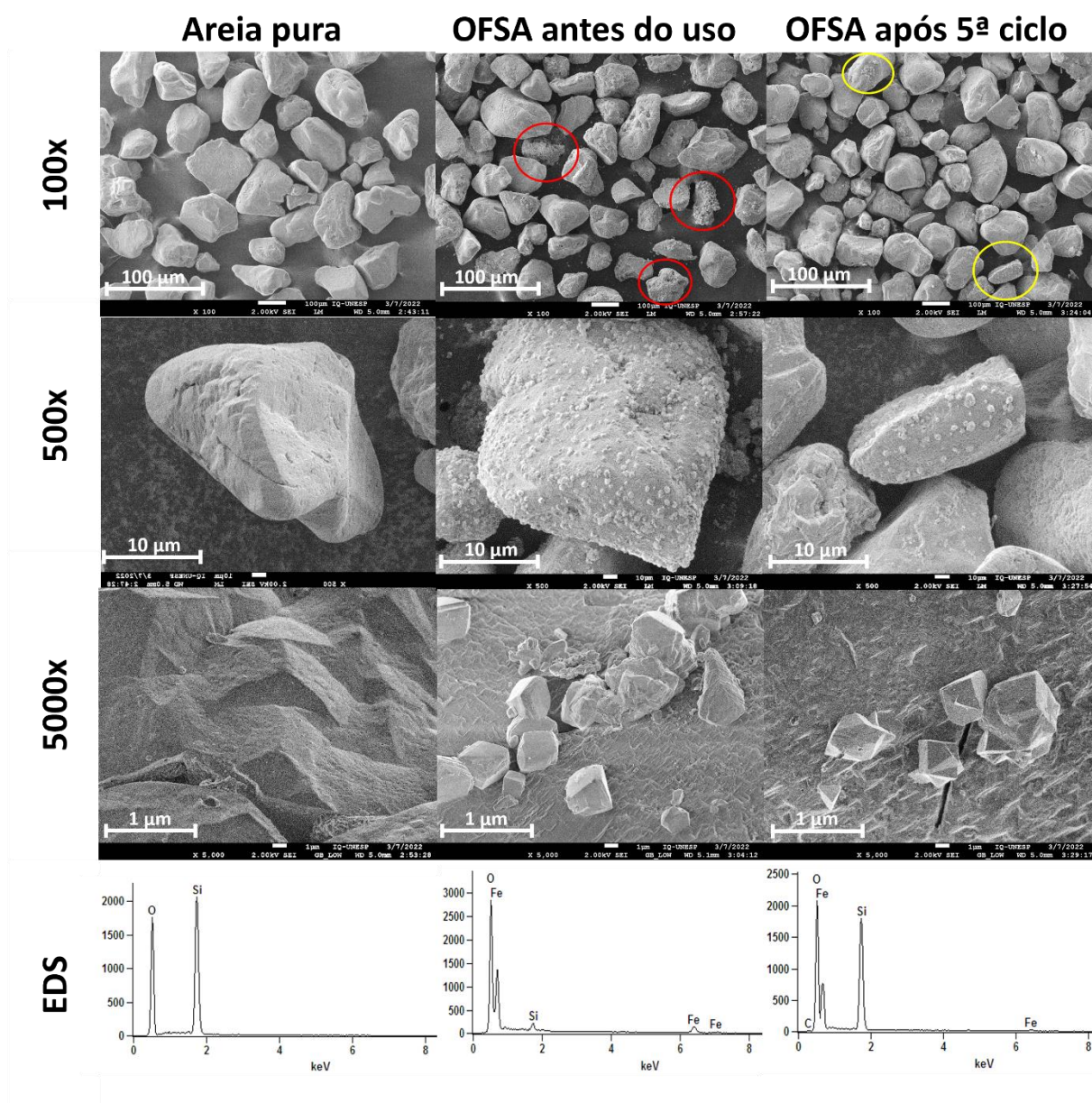


Figura 2.4: Imagens de MEV e gráficos EDS da areia pura e do catalisador OFSA antes e pós o uso em 5 ciclos de foto-Fenton.

A micrografia da areia pura mostrou que a estrutura superficial da areia era muito compacta e lisa, sendo que os resultados de EDS confirmam a presença de apenas O e Si. Por outro lado, a morfologia da superfície do OFSA demonstrou a deposição não homogênea de partículas micrométricas de óxido de ferro, distribuídas irregularmente pela areia. Observa-se uma variação na deposição de óxidos, com alguns grãos apresentando maior acúmulo de partículas de óxido de ferro (destacados em vermelho) do que outros. Os dados de EDS indicaram uma redução na intensidade

Capítulo 2

do pico de Si e o surgimento do pico de Fe após a síntese de OFSA, evidenciando a presença do metal na superfície da areia, em conformidade com estudos anteriores (Khan *et al.*, 2021; Lee *et al.*, 2012; Liu, S. *et al.*, 2018).

Após a aplicação do OFSA no processo foto-Fenton, a superfície da areia passou por mudanças, resultando na perda de partículas do óxido de ferro. As partículas de Fe, originalmente distribuídas por todos os grãos, agora estão restritas a alguns grãos (marcados em amarelo). Além disso, os resultados de EDS revelaram uma diminuição na intensidade do pico de Fe, indicando a perda desse componente.

Embora a possível perda das partículas de Fe da superfície da areia, como evidenciado nos resultados do MEV, as análises de Fe solúvel total, utilizando o método da Fenantrolina, não revelaram a presença de Fe em solução. Todas as análises de Fe total nos experimentos demonstraram concentrações em solução consistentemente abaixo do LD do método ($0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$). Possivelmente, o Fe pode ter se desprendido da superfície da areia ainda na forma do óxido hematita, explicando as alterações observadas nas micrografias.

Pelas micrografias, também foi possível obter os tamanhos de partícula da areia pura, e após o suporte das partículas do óxido de ferro na areia. A medida foi feita com a média de 20 partículas de duas regiões distintas (10 de cada região), de acordo com a metodologia descrita por (Barreto *et al.*, 2019). Os resultados mostraram que a areia pura tinha um tamanho de partícula médio de $145,2 \mu\text{m}$. Após a modificação com ferro o tamanho médio da partícula de areia aumentou para $168,6 \mu\text{m}$ devido à presença das partículas do óxido de ferro em sua superfície. O tamanho médio das partículas do óxido de ferro foi de $3,23 \mu\text{m}$.

A determinação da composição química superficial da areia pura e do OFSA antes e depois de sua aplicação no processo foto-Fenton foi realizada por meio de XPS. A porcentagem atômica na camada superficial, com espessura inferior a 5 nm, foi extraída dos espectros de alta resolução, mostrado na Figura 2.5. Os espectros exploratórios mostraram a presença de três picos principais atribuídos a O 1s, Si 2p, e Fe 2p e de Al e C com menor precisão. A atribuição para cada pico, juntamente com suas porcentagens relativas, está detalhada no APÊNDICE C.

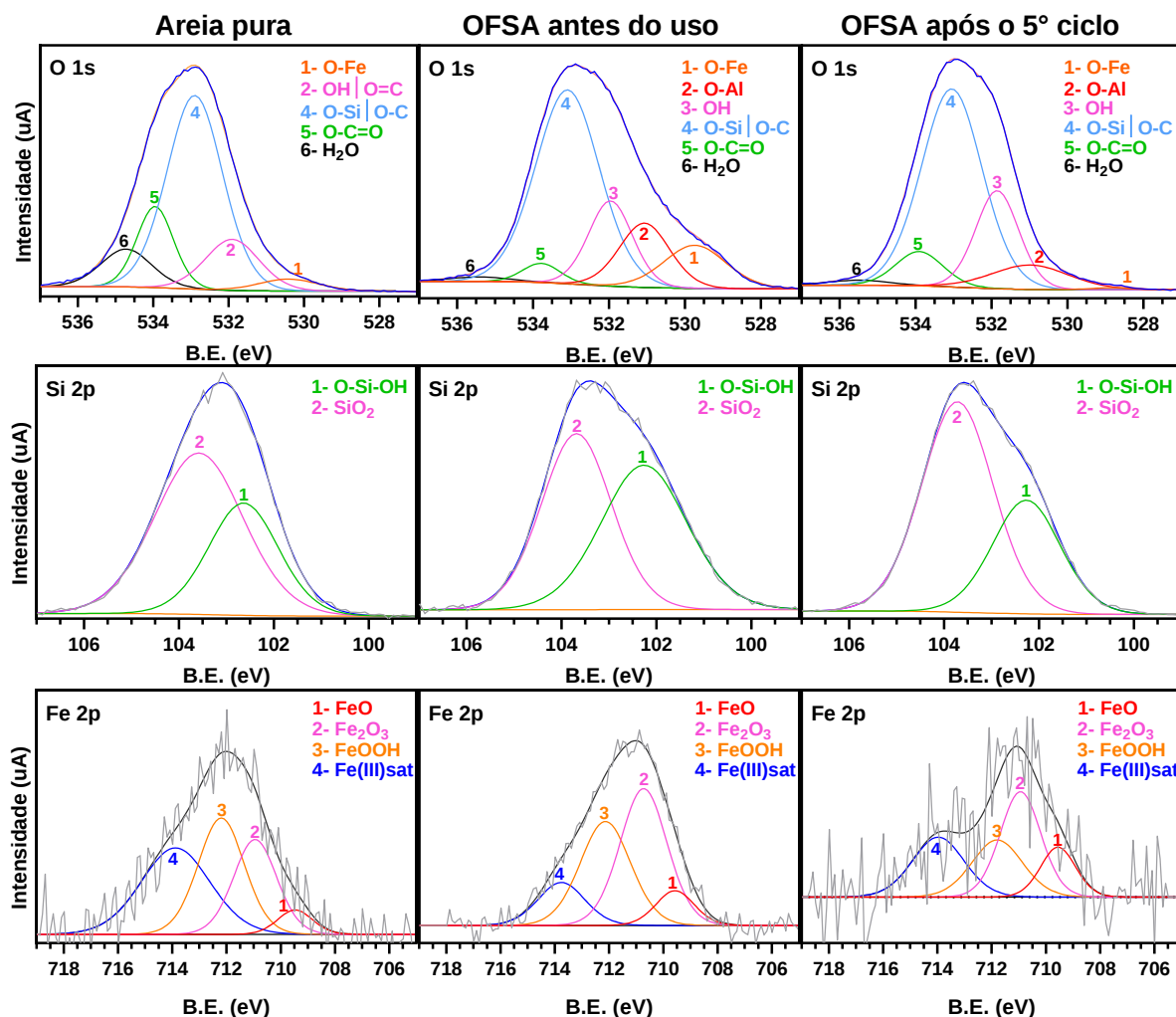


Figura 2.5: Espectros de XPS de O 1s, Si 2p e Fe 2p da areia pura e do OFSA antes e após a aplicação no processo foto-Fenton.

De maneira geral, os resultados da porcentagem atômica dos elementos (Tabela 2.2) indicam que a superfície da areia é composta de 66,0% de oxigênio, 33,1% de silício e 0,8% de ferro. Após suportar o óxido de ferro na superfície da areia a principal mudança na composição é o aumento da porcentagem de Fe, que sobe para 1,8%, indicando que o óxido de ferro foi suportado na areia. As porcentagens dos componentes do OFSA após aplicação no processo foto-Fenton indicam que há uma perda substancial na composição do material, com a porcentagem de Fe caindo para 0,4%. Esses resultados são consistentes com os resultados de MEV, onde foi possível visualizar a perda de partículas do óxido de ferro após o uso do catalisador.

Capítulo 2

Tabela 2.2: Porcentagem atômica de elementos na areia pura e no OFSA antes e após aplicação no processo foto-Fenton.

Elemento	% Atômica*		
	Areia pura	OFSA antes do uso	OFSA após o 5º ciclo
Oxigênio (O 1s)	66,0	66,9	63,1
Silício (Si 2p)	33,1	31,3	36,5
Ferro (Fe 2p)	0,8	1,8	0,4

*Erro : $\pm 5\%$

Os espectros O 1s para a areia pura, somente lavada com HCl, do OFSA antes e após aplicação em foto-Fenton foram decompostos em 6 picos. Nas energias mais baixas de ligação, identificam-se picos centrados em 530,4 eV, 531,0 eV e 531,8 eV, atribuídos às espécies O-Fe, O-Al e grupos -OH da superfície, respectivamente. O pico em 532,8 eV corresponde as ligações O-Si, principal componente do espectro de O 1s, que se sobrepõem aos grupos O-C, de energia semelhante e ao O-C=O centrado em 533,9 eV. Além disso, é possível indicar a presença de água molecular na estrutura com um pico em 534,7 eV (Zeng; Kan, 2022; Zhu *et al.*, 2020). É importante observar que no OFSA ocorre um aumento do componente O-Fe em relação a areia pura, porém, após a aplicação do material em processo foto-Fenton ocorre uma perda na intensidade do pico relativo a esse componente indicando a lixiviação do óxido de ferro da superfície do material.

Os espectros de Si 2p são semelhantes para todas as amostras, com a fase SiO₂ predominando em 103,6 eV e um componente em 102,2 eV de Si³⁺ com menor contribuição que pode ser atribuído ao grupo O-Si-OH (Conradie *et al.*, 2014).

Na análise dos componentes de Fe 2p_{3/2}, o espectro da areia pura revela a presença de Fe, com as fases predominantes de FeOOH (712,1 eV) e Fe₂O₃ (710,9 eV), além de um satélite *shake-up* de Fe(III) em 713,9 eV. Adicionalmente, é possível inferir a existência de FeO em 709,4 eV, embora com menor contribuição, sugerindo a presença de Fe bivalente na areia (de Jesus *et al.*, 2022, 2023; Emídio *et al.*, 2020). Após a síntese do OFSA foi possível perceber um aumento nos componentes, FeOOH, Fe₂O₃ e FeO. Após o uso do OFSA no processo foto-Fenton verificou-se um declínio na intensidade dos componentes FeOOH e Fe₂O₃, e ligeiro aumento da fração de FeO. Esses resultados sugerem: primeiro, a ocorrência de desprendimento do

óxido de ferro durante o processo, discutida anteriormente nos resultados do MEV e corroborada pelos resultados EDS e dos espectros de O 1s; e segundo, a redução de Fe(III) para Fe(II) na superfície do OFSA durante o processo foto-Fenton, evidenciada pelo aumento na intensidade do componente FeO (de Jesus *et al.*, 2023).

2.4.2 Experimentos de Degradação

2.4.2.1 Efeito da dose do catalisador, concentração de H_2O_2 e do pH

Primeiramente, foram otimizados os parâmetros pH, dose de catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio, para máxima eficiência do processo de degradação dos antibióticos SMX e TMP com aplicação do OFSA em processo foto-Fenton.

Ao analisar os resultados da degradação dos antibióticos com variação na dose do catalisador (Figura 2.6), observou-se um aumento na eficiência de degradação ao aumentar de $0,25\text{ g L}^{-1}$ para $0,50\text{ g L}^{-1}$. Nesse intervalo, as porcentagens de degradação aumentaram de 79% para 89% e de 89% para 100% para SMX e TMP, respectivamente, após 180 min representando um acréscimo de pelo menos 10% para ambos os antibióticos. Entretanto, ao aumentar a dose do catalisador de $0,50\text{ g L}^{-1}$ para $0,75\text{ g L}^{-1}$, não foi possível identificar uma mudança significativa na degradação dos antibióticos.

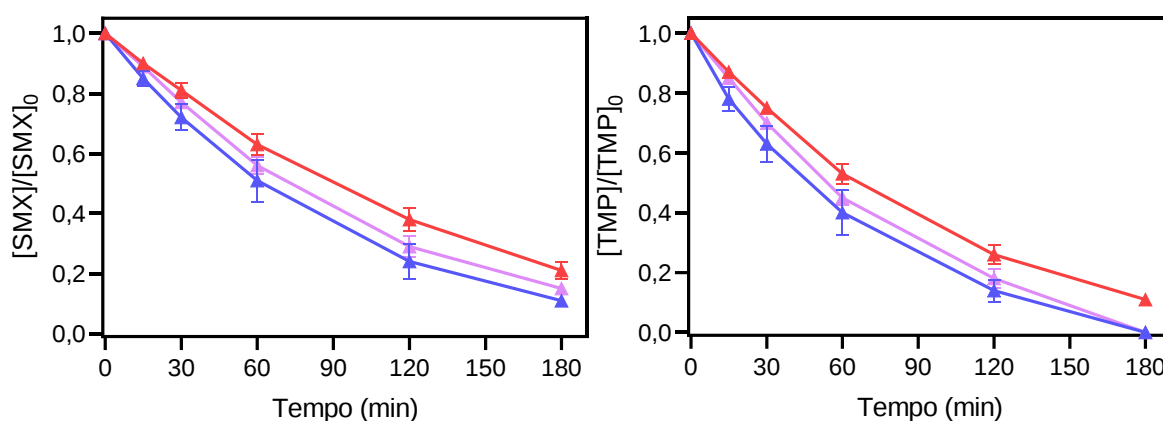


Figura 2.6: Efeito da varia da dose do OFSA ($0,25\text{ g L}^{-1}$ (—▲—), $0,50\text{ g L}^{-1}$ (—▲—) e $0,75\text{ g L}^{-1}$ (—▲—)) na degradação dos antibióticos SMX e TMP. Condições: $200\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de TMP e SMX, 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , radiação UV e pH 3,0.

Capítulo 2

A melhora inicial na porcentagem de degradação com o aumento da dose de OFSA de 0,25 g L⁻¹ para 0,50 g L⁻¹, pode ser atribuída ao aumento da concentração de Fe no meio. A presença de mais Fe facilita a reação com o H₂O₂, resultando em uma maior geração de radicais HO• e, por conseguinte, em uma maior eficiência na degradação dos antibióticos. Entretanto, como visto nos resultados, existe um limite para o aumento da eficiência da degradação com o aumento da dose de catalisador. Uma vez que essa dose excede um valor ideal, observa-se uma queda na eficiência do processo. Este declínio na eficiência é frequentemente associado ao aumento da turbidez da solução reacional que pode causar uma redução da penetração da luz. Com menos luz disponível para ativar a reação fotoquímica, ocorre uma diminuição na geração dos radicais HO•, levando a uma consequente diminuição na degradação dos compostos (Emídio *et al.*, 2020; Nawaz *et al.*, 2020). Diante disso, a dose escolhida foi a de 0,50 g L⁻¹.

A concentração de H₂O₂ também pode impactar na degradação dos antibióticos. O aumento na concentração desse reagente aumenta a geração de radical HO• e consequentemente a eficiência da degradação dos compostos alvo. Entretanto o excesso de H₂O₂ pode levar à extinção do radical de acordo com a Equação 17 (Zhang *et al.*, 2019).



Os resultados relativos ao impacto da concentração de H₂O₂ são apresentados na Figura 2.7. Observou-se um aumento expressivo na eficiência de degradação para ambos os antibióticos ao dobrar a concentração de peróxido de 2,5 mmol L⁻¹ para 5,0 mmol L⁻¹, com aumentos de 72% para 93% e de 83% para 100% para o SMX e TMP, respectivamente. No entanto, ao dobrar novamente a concentração de H₂O₂, os resultados na degradação do SMX foram semelhantes aos obtidos com a concentração de 5,0 mmol L⁻¹. Por outro lado, para o TMP, o aumento na concentração de peróxido não apenas acelerou a degradação do antibiótico, como também reduziu o tempo necessário em 1 hora para que a concentração do fármaco na água atingisse níveis inferiores ao LD.

Capítulo 2

A maior influência da concentração de H_2O_2 na degradação do TMP está associada à sua maior propensão para ser decomposto por ERO, conforme discutido no Capítulo 1 (Seção 1.4.4). De acordo com Martínez-Costa *et al.* (2018), a constante de velocidade de reação entre o radical $\text{HO}^\bullet$ e TMP é ligeiramente superior àquela entre o radical e o SMX. Isso sugere que o TMP é mais sensível às variações na concentração de H_2O_2 .

Considerando que não houve uma redução na eficiência da degradação dos antibióticos ao aumentar a concentração de H_2O_2 para 10 mmol L^{-1} , apenas uma diferença no impacto desse aumento para cada fármaco, optou-se pela concentração de 10 mmol L^{-1} como a condição de trabalho. Essa decisão leva em conta a não diminuição da eficiência da degradação e a consideração das particularidades de resposta de cada antibiótico diante dessa variação de concentração.

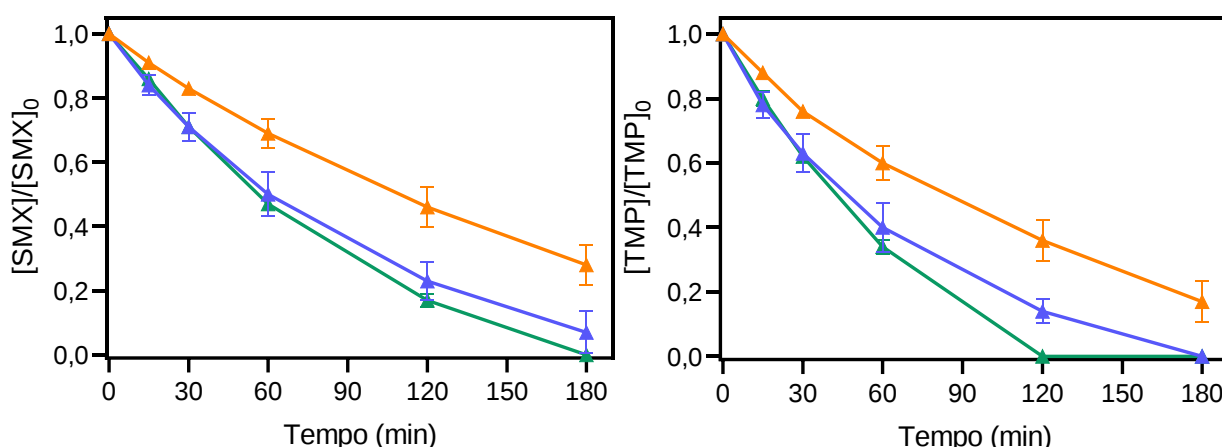


Figura 2.7: Efeito da concentração de H_2O_2 ($2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (—▲—), $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (—▲—) e $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (—▲—)) na degradação dos antibióticos SMX e TMP. Condições: $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de TMP e SMX, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador, radiação UV e pH 3,0.

Após o estudo do efeito da dose de OFSA e concentração de H_2O_2 , foi estudado o efeito do pH do meio na degradação dos antibióticos e o impacto desse fator na atividade do OFSA. Com base nos resultados apresentados na Figura 2.8, foi observado que o catalisador OFSA demonstrou eficiência satisfatória na degradação de ambos os antibióticos, em todos os três valores de pH investigados. Somente em pH 7, a degradação se mostrou um pouco mais lenta.

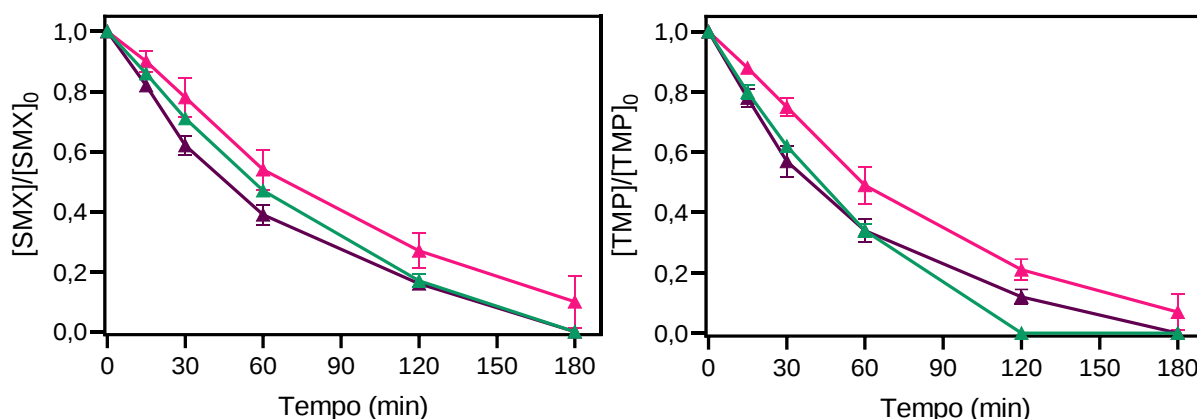


Figura 2.8: Efeito pH inicial (7,0 (-▲-), 5,0 (-▲-) e 3,0 (-▲-)) na degradação dos antibióticos SMX e TMP. Condições: 200 µg L⁻¹ de TMP e SMX, 0,5 g L⁻¹ de OFSA, radiação UV e 10 mmol L⁻¹ de H₂O₂.

A diferença na degradação dos antibióticos em função do pH pode estar relacionada a alguns fatores. Ao contrário do efeito da concentração de H₂O₂, o efeito do pH na degradação dos compostos alvo não está somente relacionado à disponibilidade do radical HO• no meio. Esse efeito até pode ocorrer em sistemas com excesso de H⁺, que pode favorecer a eliminação do HO•, como mostrado na Equação 18 (Zhang *et al.*, 2019). Porém, o pH pode influenciar também no potencial redox do HO•, que possui seu maior valor em meio ácido (2,8 V) e pode diminuir a medida que o pH do meio aumenta, impactando negativamente a degradação dos compostos alvo em valores de pH mais altos (Cheng *et al.*, 2023; Jimenez-Relinque; Castellote, 2015).



Outro efeito do pH no processo foto-Fenton ocorre pela variação na carga da superfície do OFSA e na especiação dos antibióticos podendo favorecer ou desfavorecer a interação eletrostática entre eles. Como mostrado na Figura 2.9 não ocorre adsorção significativa durante o processo em pH 3, logo a influência da interação eletrostática é insignificante nessa condição.

Apesar da diminuição na eficiência de degradação em pH 7, a diferença entre os resultados com os diferentes valores de pH é pequena e a porcentagem de degradação manteve-se acima de 90% para ambos os antibióticos, em todas as condições estudadas. Esse resultado evidencia o potencial do catalisador para ser empregado em sistemas práticos sem a necessidade de ajuste do pH do meio. Os

Capítulo 2

resultados obtidos com o catalisador OFSA neste estudo foram semelhantes e até superaram os de estudos anteriores que envolveram a aplicação de catalisadores sólidos em processo foto-Fenton e enfrentaram reduções em suas eficiências em pH circunneutro (de Jesus *et al.*, 2022, 2023; He *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2012; Nawaz *et al.*, 2020).

Ao longo de todos os experimentos, o consumo de H_2O_2 foi monitorado, revelando que este reagente não foi significativamente consumido, com um máximo de 10% de redução em relação à concentração inicial.

Após o estudo do efeito da dose do catalisador, concentração de H_2O_2 , do pH e escolha das melhores condições de trabalho, foram realizados experimentos controle para avaliar a contribuição dos processos de adsorção (OFSA), fotólise UV (UV), fotocatalise (OFSA + UV), peroxidação fotoassistida (UV + H_2O_2) e Fenton (OFSA + H_2O_2), na degradação dos antibióticos, visto que durante o processo de foto-Fenton todos esses processos podem ocorrer de forma simultânea.

Os resultados obtidos (Figura 2.9), revelaram que os processos de adsorção, fotólise por radiação artificial e fotocatalise não manifestaram efeitos relevantes na remoção dos antibióticos, com uma porcentagem de remoção inferior a 5% tanto para o SMX quanto para o TMP. O processo Fenton, por outro lado, demonstrou uma influência mais pronunciada em comparação com os três processos anteriores, contudo, contribuiu com apenas 21% na degradação do SMX e 26% do TMP, após 180 min. A menor eficiência do processo Fenton quando comparada com o foto-Fenton, pode ser atribuída à maior presença de $\equiv\text{Fe(III)}$ na superfície do catalisador em relação a $\equiv\text{Fe(II)}$, como mostrado nos resultados do XPS. Sob esta condição, a irradiação se mostra indispensável para a redução do $\equiv\text{Fe(III)}$ a $\equiv\text{Fe(II)}$ e consequentemente a formação do radical $\text{HO}^\bullet$ (Lin *et al.*, 2023).

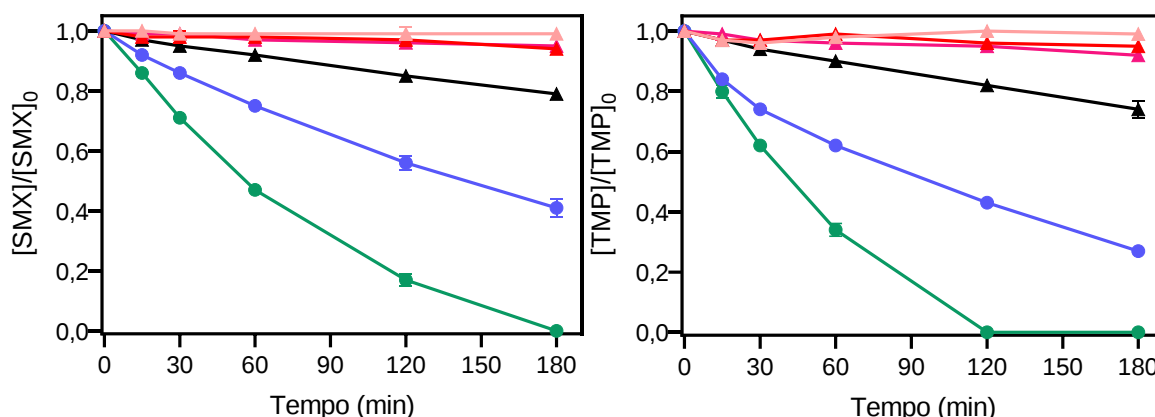


Figura 2.9: Avaliação da contribuição dos processos de adsorção (-▲-), fotólise (-▲-), fotocatalise (-▲-), Fenton (-▲-), peroxidação fotoassistida (-●-) e foto-Fenton (-●-) na degradação dos antibióticos SMX e TMP. Condições: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de TMP e SMX, 0,5 g L^{-1} de OFSA, radiação UV, 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e pH 3,0.

O processo que se destacou como o principal contribuinte para a degradação dos antibióticos, logo após o processo foto-Fenton, foi o de UV + H_2O_2 , alcançando uma notável porcentagem de degradação de 59% para o SMX e 73% para o TMP. Nesse processo, os radicais $\text{HO}^\bullet$ são gerados durante a absorção de luz pelo H_2O_2 e sua ruptura homolítica (Ribeiro *et al.*, 2019). O efeito significativo desse processo na degradação dos antibióticos sugere que o radical $\text{HO}^\bullet$ desempenha um papel crucial na decomposição tanto do SMX e quanto do TMP. Dessa forma, no próximo tópico será discutido o papel desses radicais e a sua geração durante o processo foto-Fenton na presença do OFSA.

2.4.2.2 Efeito da inibição do radical $\text{HO}^\bullet$ e sua geração durante processo foto-Fenton

O radical $\text{HO}^\bullet$ é uma das principais ERO geradas durante a reação de Fenton (Zhu *et al.*, 2019). Por isso, o impacto da inibição desse radical no processo de degradação dos antibióticos foi avaliado e os resultados são apresentados na Figura 2.10.

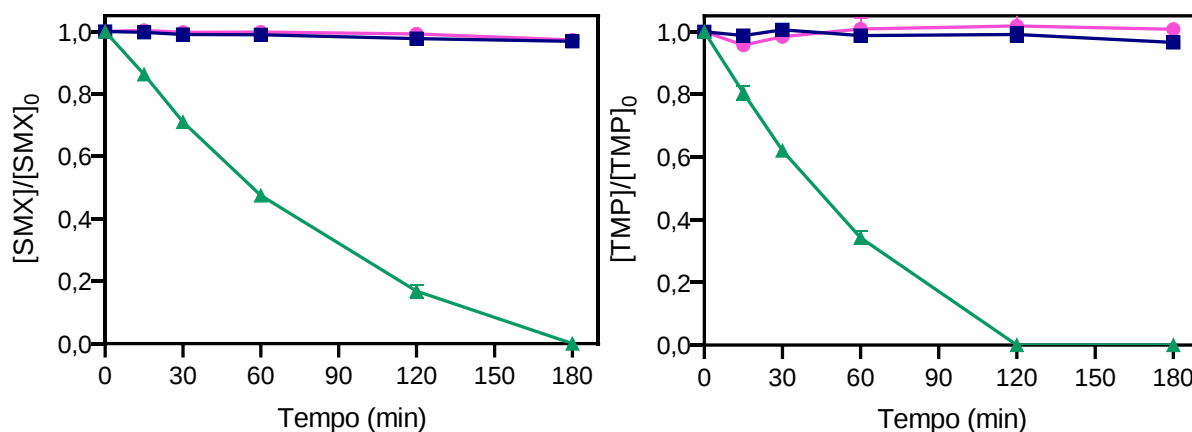


Figura 2.10: Efeito da presença de inibidores de radical $\text{HO}^\bullet$ na degradação dos antibióticos SMX e TMP. Experimento em água ($\blacktriangle$), águas + isopropanol ($\blacksquare$) e água + tert-butanol ($\blacklozenge$). (Condições: $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de TMP e SMX, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador, radiação UV, 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e pH 3,0).

A comparação dos resultados de degradação dos antibióticos na presença e ausência dos inibidores revelou uma expressiva diminuição na decomposição dos compostos. A porcentagem de degradação, tanto para o SMX quanto para o TMP, foi inferior a 5% na presença dos inibidores de radical $\text{HO}^\bullet$. Este resultado enfatiza a relevância crítica deste radical no processo foto-Fenton para degradação dos antibióticos.

No decorrer do processo foto-Fenton, também podem ser geradas outras ERO como o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$) e o superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), que, mesmo em menor intensidade, exibem capacidade de degradação dos compostos (Zhu *et al.*, 2019). Contudo neste estudo, ao retirar o radical hidroxila $\text{HO}^\bullet$ do meio, observou-se uma quase total inibição da decomposição dos antibióticos SMX e TMP, indicando que nenhuma outra ERO desempenha papel significativo na reação.

Os resultados obtidos corroboram com achados em estudos anteriores conduzidos por Li, Li e Wang, (2023) e Jesus *et al.* (2023), os quais também observaram um impacto mais pronunciado na degradação dos antibióticos SMX e TMP ao inibir a presença do radical $\text{HO}^\bullet$, em comparação com outras ERO no meio.

Após estudar o papel do radical $\text{HO}^\bullet$ na degradação dos antibióticos, foi estudado a sua formação durante o processo foto-Fenton, pela quantificação da 7-hidroxicumarina (7-HC), produto da reação da entre cumarina e o radical.

Os dados apresentados na Figura 2.11 mostram que, após os primeiros 15 min, os radicais $\text{HO}^\bullet$ foram gerados ao longo de todo o processo, alcançando uma

Capítulo 2

concentração máxima de 7-HCOU de $1,38 \mu\text{mol L}^{-1}$. Estes resultados indicam que não declínio na geração do radical durante a aplicação do OFSA no processo foto-Fenton e que a concentração de $\text{HO}^\bullet$ não decai ao longo do tempo, o que pode resultar na degradação constante dos antibióticos por meio do ataque do $\text{HO}^\bullet$.

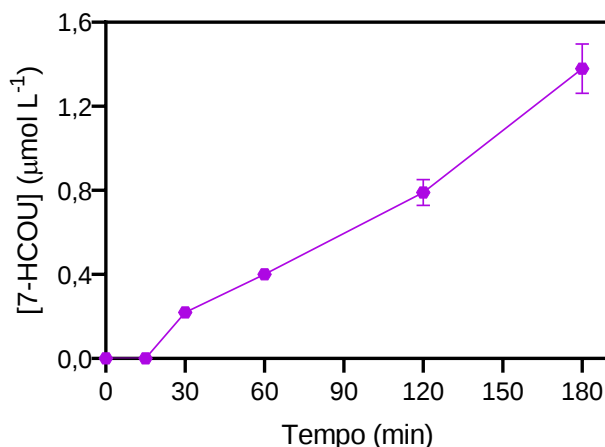


Figura 2.11: Concentração acumulada de 7-hydroxicumarina gerada durante reação de foto-Fenton utilizando ARF como catalisador. Condições: $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador, radiação UV, 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e pH 3,0.

2.4.2.3 Estudo de reuso e estabilidade do OFSA

Os resultados referentes ao reuso do catalisador de OFSA (Figura 2.12) revelam uma diminuição na atividade catalítica no segundo ciclo de uso, com as porcentagens de degradação reduzindo de 100% para 78% e 89% para o SMX e TMP, respectivamente. Apesar dessa queda inicial, a atividade persiste no terceiro ciclo e se mantém estável, sem perdas expressivas, mesmo após cinco ciclos de utilização, indicando que o material ainda conserva atividade catalítica após o quinto ciclo.

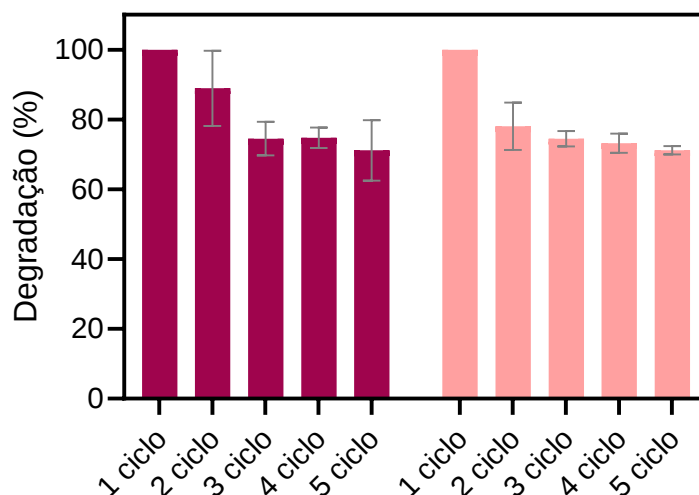


Figura 2.12: Porcentagem de degradação dos antibióticos SMX () e TMP () utilizando OFSA durante 5 ciclos de processo foto-Fenton. Condições: Condições: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de TMP e SMX, 0,5 g L^{-1} de catalisador, radiação UV, 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e pH 3,0.

A diminuição na atividade catalítica nos primeiros ciclos de reuso pode ser atribuída à perda de óxido de ferro da superfície do catalisador após cada aplicação e processo de secagem. Conforme evidenciado nos resultados de caracterização do material, observa-se uma redução na intensidade do pico associado ao ferro nos resultados do EDS, e as imagens do MEV revelam uma diminuição nas partículas de hematita na superfície do material após o uso. Adicionalmente, os resultados do XPS mostraram uma diminuição na porcentagem de ferro na superfície do catalisador de 1,8% para 0,4% após aplicação. Essa alteração pode impactar diretamente na eficiência do OFSA, diminuindo sua atividade. No entanto, após o 3º ciclo a porcentagem de degradação se manteve acima de 70% para ambos os antibióticos, até o 5º ciclo de reuso, indicando que o OFSA ainda mantinha a atividade catalítica mesmo após múltiplos ciclos de reuso e perda do óxido de ferro.

Esses resultados podem estar relacionados à não homogeneidade na deposição das partículas do óxido de ferro nos grãos de areia como mostrado nos resultados do MEV. Não é possível afirmar que ocorre a perda de Fe igualmente na areia pois como visto nas micrografias, após o uso, algumas partículas de Fe ainda estão suportadas na areia.

Capítulo 2

2.4.2.4 Aplicação do catalisador em efluente da ETE de Araraquara e foto-Fenton solar

Considerando a notável atividade catalítica do OFSA nos três valores de pH previamente estudados, o catalisador foi aplicado para a degradação dos antibióticos em efluente sem ajuste do pH (pH ~ 7,0) e em pH 3,0. Os resultados dessa aplicação em efluente foram comparados com os resultados obtidos em água ultrapura e são apresentados na Figura 2.13.

Ao comparar os resultados obtidos em água ultrapura e em efluente é possível perceber que apesar do desempenho satisfatório em pH 7,0, os resultados obtidos no efluente revelaram que, nessa matriz mais complexa, a maior eficiência do processo foto-Fenton com OFSA foi alcançada somente em meio ácido, pH 3. Em pH 7,0, a porcentagem de degradação foi de 26% para o SMX e 29% para o TMP. Por outro lado, em pH 3,0, a degradação atingiu um valor acima de 90% após 180 minutos para ambos os antibióticos.

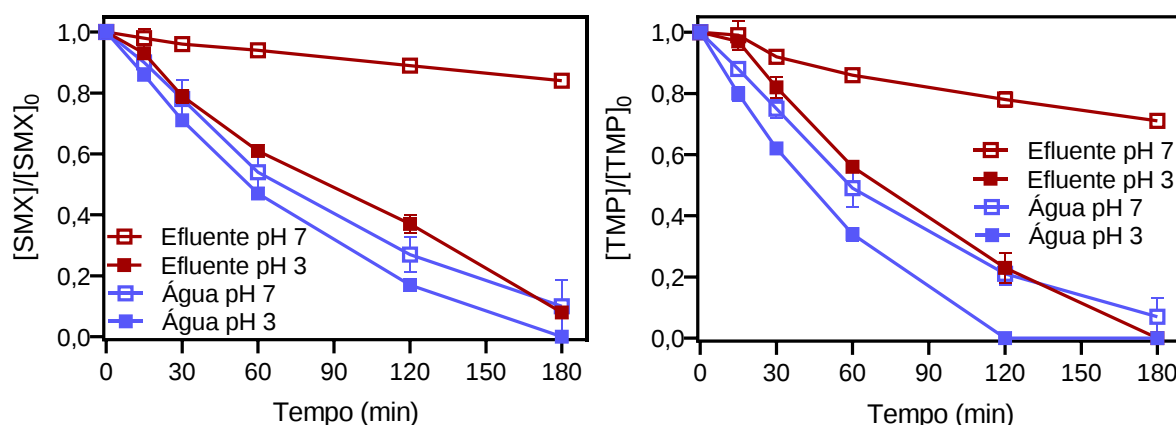


Figura 2.13: Aplicação de OFSA em processo foto-Fenton em efluente de ETE enriquecido com SMX e TMP em diferentes valores de pH. Condições: $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de TMP e SMX, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador, radiação UV, 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 .

É natural esperar que a degradação ocorra de maneira distinta devido às diferenças na composição e características das matrizes. A disparidade nos resultados de degradação dos antibióticos em água e efluente pode ser atribuída a uma série de fatores, entre eles está o espalhamento da luz. Por exemplo, ao considerarmos a maior turbidez do efluente (75 NTU) em comparação com a água

Capítulo 2

ultrapura, sem turbidez, espera-se que a penetração da luz seja mais prejudicada no efluente do que na água ultrapura. A turbidez do efluente pode dificultar a penetração de luz na solução, inibindo o processo foto-Fenton (Ribeiro *et al.*, 2019).

Outro fator que influencia a degradação de compostos orgânicos no efluente é a composição dessa matriz. Conforme observado por Ribeiro *et al.* (2019), os componentes presentes na matriz podem exercer tanto impactos negativos quanto positivos na eficiência dos processos baseados na reação de Fenton. O Cl^- e o CO_3^{2-} , pode atuar como sequestrantes do radical $\text{HO}^\bullet$, inibindo a reação desse radical com os compostos alvo. Já a matéria orgânica pode ter efeitos competitivos favorecendo ou dificultando a degradação. Como discutido no Capítulo 1, a matéria orgânica dissolvida pode absorver luz e gerar um estado excitado transitório que pode reagir diretamente com os antibióticos, ou formar ERO (Equações 7-11) que irão reagir com os compostos. Porém, como discutido por Cheng *et al.* (2023), a matéria orgânica também pode capturar $\text{HO}^\bullet$ inibindo a degradação.

Apesar da diferença entre a eficiência do processo foto-Fenton em água e efluente nos dois valores de pH, é possível perceber que em pH 3,0 os resultados obtidos nas duas matrizes não foram tão diferentes como os obtidos em pH 7, indicando que o efeito negativo da matriz aquática foi minimizado no meio ácido.

Comparando as curvas de degradação nas duas matrizes e os parâmetros da cinética de pseudo-primeira ordem (Tabela 2.3) observa-se que o processo ficou mais lento em efluente, porém ainda alcançou altas porcentagens de degradação para os dois antibióticos, sendo 92% para o SMX e 100% para o TMP após 180 min em pH 3.

Tabela 2.3: Parâmetros cinéticos para a degradação de SMX e TMP em pH 3.0 em água ultrapura, e efluente de ETE por processo foto-Fenton.

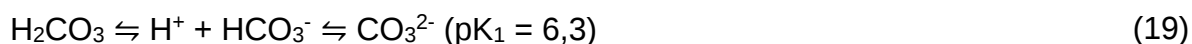
Matriz	SMX			TMP		
	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
Água ultrapura	0,0165	42	0,990	0,0214	32	0,991
Efluente	0,0128	54	0,928	0,0126	54	0,978

O menor impacto do efeito matriz nessa condição pode estar relacionado ao efeito do pH na própria matriz. Como falado anteriormente os componentes da matriz podem influenciar na degradação dos compostos. Alguns desses componentes têm

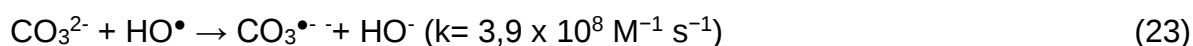
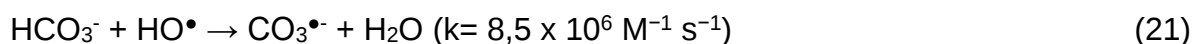
Capítulo 2

cinética de reação dependente do pH. Assim, dependendo do pH, a especiação de constituintes da matriz pode mudar interferindo na degradação.

Um importante e conhecido constituinte de matriz aquática é o carbono inorgânico, representado pelo HCO_3^- e o CO_3^{2-} , que pode ter sua especiação mudada completamente pela variação de pH no meio, como mostrado na Equação 19-20.



Em valores de pH abaixo de 6,3 a espécie predominante é o H_2CO_3 , que não possui nenhum efeito sobre os radicais $\text{HO}^\bullet$. Porém acima desse valor ocorre a formação HCO_3^- que é conhecido como um sequestrante de $\text{HO}^\bullet$. O HCO_3^- pode reagir tanto com o $\text{HO}^\bullet$, quanto com o H_2O_2 (Equações 21-22) formando o radical carbonato ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) e o eperoximonocarbonato (HCO_4^-), respectivamente, que são espécies com menor capacidade oxidativa (Cheng *et al.*, 2023). Elevando ainda mais o pH ocorre a formação do CO_3^{2-} que semelhante ao bicarbonato também é capaz de capturar radicais $\text{HO}^\bullet$ (Equação 23) inibindo a degradação dos compostos alvo durante o processo foto-Fenton.



Como apresentado no APÊNCICE A, o efluente possui carbono inorgânico em uma concentração de $52,96 \text{ mg L}^{-1}$, a presença desse componente na matriz pode indicar um possível efeito negativo do carbonato na degradação dos antibióticos nessa matriz. Além disso o efluente ainda foi caracterizado com $60,06 \text{ mg L}^{-1}$ de cloreto, que também é um importante sequestrante de $\text{HO}^\bullet$, podendo também influenciar na degradação do SMX e TMP. Apesar da composição específica do efluente ter influenciado na degradação dos antibióticos, ao comparar os resultados obtidos neste trabalho, com os de estudos anteriores, destaca-se a eficiência do OFSA. Por exemplo, em um estudo prévio do nosso grupo de pesquisa, o catalisador à base de lodo de ETE mostrou-se mais suscetível ao efeito matriz. Quando aplicado para a

Capítulo 2

degradação de SMX e TMP em pH 3,5, no efluente proveniente da mesma ETE utilizada como ponto de coleta neste trabalho, observou-se uma queda na porcentagem de degradação dos antibióticos, de 100% em água ultrapura para 72% e 78% para o SMX e TMP, respectivamente, após 180 minutos. Essa diminuição na eficiência de degradação foi superior a 20% (de Jesus *et al.*, 2023). Por outro lado, com o uso do catalisador OFSA, a redução na porcentagem de degradação foi menor. Para o SMX, a queda foi de apenas 8%, enquanto para o TMP, apesar da degradação ser mais lenta, alcançou-se 100% em 180 minutos.

Em outro trabalho, que aplicou pellets de CuO para degradação de diferentes antibióticos por processo tipo Fenton, a porcentagem de degradação do SMX caiu de 51% em água ultrapura para 20% em efluente de ETE (Li, C. *et al.*, 2022). Para o TMP, os resultados com OFSA foram até melhores do que os obtidos em processo foto-Fenton homogêneo. Em trabalho realizado por Michael *et al.* (2012), a porcentagem de mineralização do TMP utilizando 2 mg L^{-1} de Fe^{2+} em pH 2,9 decaiu de 80% em água desmineralizada para 30% em efluente de ETE indicando um expressivo efeito matriz.

Esses resultados indicam uma eficiência superior do OFSA em condições de efluente real, destacando sua promissora aplicabilidade em processos de tratamento de água contaminada com antibióticos. A capacidade do OFSA de manter altas porcentagens de degradação, mesmo diante da complexidade da matriz do efluente, é um avanço significativo, promovendo maior confiança na sua utilização em escala industrial para a remoção eficiente de antibióticos em águas residuárias.

Após estudo da aplicação do OFSA em efluente sob radiação UV, a atividade do material nessa matriz foi avaliada sob radiação solar. O objetivo principal foi analisar a viabilidade do OFSA em um contexto mais próximo às condições ambientais naturais, aproveitando a radiação solar como fonte de energia, sem acarretar custos adicionais com consumo elétrico.

Os resultados (Figura 2.14) mostraram uma maior eficiência do OFSA sob radiação solar em comparação com a radiação UV. A maior eficiência do OFSA sob radiação solar foi evidenciada pelo menor tempo necessário para a degradação completa dos antibióticos. Em comparação com os experimentos sob radiação UV, a

Capítulo 2

aplicação do OFSA sob radiação solar exigiu apenas 120 min, enquanto sob radiação UV foram necessários 180 min.

A maior atividade catalítica do OFSA sob radiação solar em relação a UV pode estar relacionada ao óxido de ferro presente na sua superfície, a hematita. Em estudo recente, Wu *et al.* (2023), destacaram que a hematita é um dos óxidos de ferro mais eficientemente ativados por luz visível. Essa eficiência, em grande parte, é atribuída ao seu estreito bandgap ($E_g = 2,1$ eV) que permite a absorção de luz em comprimentos de onda de até 600 nm. Conferindo a hematita capacidade de capturar aproximadamente 40% da energia contida no espectro solar.

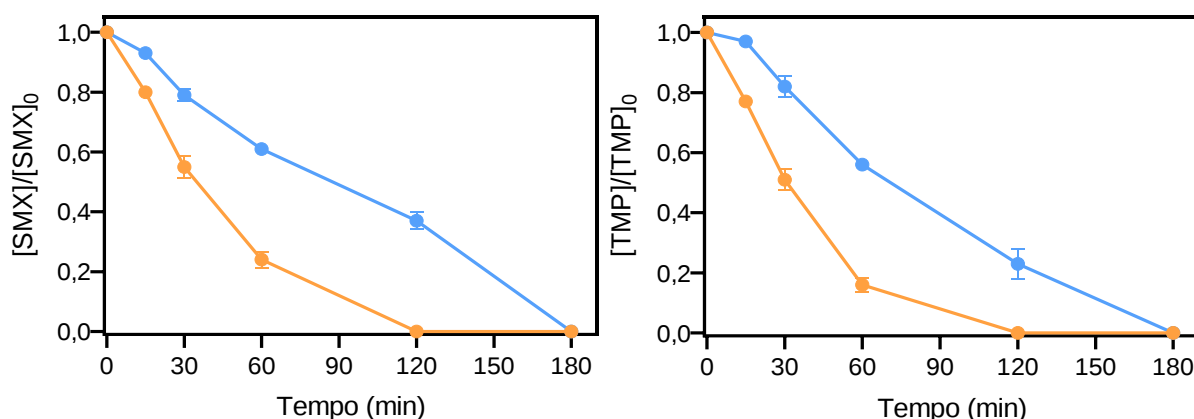


Figura 2.14: Aplicação de OFSA em processo foto-Fenton para degradação de SMX e TMP em efluente fortificado utilizando lâmpada UV (—●—) e radiação solar (—■—). Condições: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de TMP e SMX, 0,5 g L^{-1} de catalisador, radiação solar natural, 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e pH 3,0.

Considerando a aplicação do OFSA, a redução do tempo de degradação é promissora, especialmente em sistemas de tratamento de efluentes. A economia de uma hora no tempo de processo não apenas otimiza a eficiência, mas também implica diretamente na economia de energia, alinhando-se com as demandas crescentes por métodos sustentáveis e energeticamente eficientes.

2.5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste capítulo mostraram o potencial do OFSA como um catalisador promissor no tratamento de efluente contaminados por antibióticos. As caracterizações do catalisador revelaram uma incorporação do óxido de ferro na areia,

Capítulo 2

destacando a presença de picos característicos de hematita no OFSA. A otimização do processo foto-Fenton demonstrou que a dose específica de OFSA ($0,50 \text{ g L}^{-1}$), concentração de H_2O_2 (10 mmol L^{-1}) e pH 3,0 foram fundamentais para atingir porcentagens de degradação de 100% para ambos os antibióticos. Porém o OFSA também se mostrou eficiente em pH 5 e 7. Os experimentos com os inibidores de radical $\text{HO}^\bullet$ mostraram que esse radical influencia diretamente na degradação dos dois antibióticos pois na sua ausência a porcentagem de degradação dos SMX e TMP foi inferior a 5%. Ao avaliar a formação do radical $\text{HO}^\bullet$ durante o processo foto-Fenton, conclui-se que a geração da espécie é contínua durante os 180 min de experimento e comparando com outros trabalhos o OFSA pode ser considerado mais eficiente uma vez que mesmo gerando uma menor quantidade de radical $\text{HO}^\bullet$ foi capaz de degradar 100% dos antibióticos em tempo semelhante. A avaliação do reuso e estabilidade do OFSA revelou uma queda inicial na atividade catalítica, que pode ser atribuída à perda de óxido de ferro da superfície, perda que foi confirmada por meio dos resultados do MEV e do XPS. No entanto, a estabilidade satisfatória após o terceiro ciclo de reuso sugere uma durabilidade do catalisador apesar da perda do óxido de ferro, o que pode ser explicado pela não homogeneidade do material. Por fim, a aplicação do OFSA em efluente mostrou a eficiência do material para degradar os antibióticos mesmo em matrizes mais complexas. Em pH 3 foi possível a degradação de 100% dos antibióticos sob radiação artificial e solar. Em resumo, o OFSA demonstrou ser uma alternativa para o tratamento de águas contaminadas com antibióticos, oferecendo alta eficiência de degradação, estabilidade ao reuso e atividade catalítica sob radiação solar. Esses resultados contribuem para a busca de soluções complementares no tratamento de águas contaminadas.

CAPÍTULO 3: BIOCARVÃO MAGNÉTICO COMO CATALISADOR EM PROCESSO FOTO-FENTON PARA REMOÇÃO DE SMX E TMP DE ÁGUA

3.1 INTRODUÇÃO

Esta etapa do trabalho foi realizada durante intercâmbio de 6 meses no grupo de pesquisa de Sensores analíticos e Ecoquímica aplicada, coordenado pela Prof^a. Dr^a Vânia Maria Amaro Calisto e sob supervisão da Prof^a. Dr^a Diana Luísa Duarte de Lima. Esse grupo está vinculado ao departamento de Química da Universidade de Aveiro e o Centro de Estudos do Mar e do Ambiente (CESAM) em Portugal. Entre as pesquisas desenvolvidas no grupo estão estudos de fotodegradação, fotocatalise e produção de biocarvão a partir de resíduos industriais para a remoção de compostos orgânicos de diferentes matrizes aquáticas.

O biocarvão é um material rico em carbono, produzido pela transformação da biomassa por processos termoquímicos. Essa biomassa pode ser derivada de diversas fontes como resíduos agrícolas, florestais e até resíduos industriais, como da indústria de papel e celulose. Por esse motivo o biocarvão é considerado um material sustentável e de baixo custo com o seu processo de produção baseado na conversão de resíduos em um material funcional (Ahmad *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2023).

A produção do biocarvão é comumente feita pelo processo de pirólise, no qual a biomassa passa por um processo de degradação térmica com baixa concentração de oxigênio ou na presença de gás inerte como o N₂ (Gupta *et al.*, 2022). As propriedades do biocarvão como estabilidade, área específica, volume de poros e grupos funcionais ativos são altamente influenciadas pela escolha do processo de produção, precursor (biomassa) e pelas condições de produção como temperatura de carbonização, tempo e pressão. Durante o processo de pirólise, a estrutura porosa do biocarvão é formada pela desvolatilização da biomassa, resultando em ligações aromáticas em detrimento das alifáticas, dando mais estabilidade ao material (Ahmad *et al.*, 2022).

O biocarvão é amplamente utilizado como material adsorvente para remediação ambiental, podendo ser aplicado desde para melhoramento do solo até tratamento de águas residuárias. Entretanto existem algumas limitações na aplicação do biocarvão em tratamento de águas. Uma delas é a capacidade de reutilização do material, uma vez que o seu pequeno tamanho de partícula dificulta a recuperação do

Capítulo 3

material. Nesse contexto, alguns estudos vêm focando na produção de biocarvão modificados visando superar essas limitações (Pan *et al.*, 2021).

Diversas modificações podem ser feitas para melhorar as propriedades do biocarvão e aumentar sua eficiência no tratamento de águas residuárias. Entre elas estão a ativação química com o tratamento ácido para remover impurezas e introduzir grupos contendo oxigênio (-COOH, -C=O, -COO) ou tratamento alcalino que pode aumentar a área superficial específica e introduzir grupos contendo oxigênio (-OH, -C-O, -COOH, -C=O). Além disso, existe a modificação com metais que pode melhorar a capacidade de adsorção, propriedade catalítica e magnetismo do material (Chon *et al.*, 2024; Pan *et al.*, 2021).

O Fe tem sido um dos metais mais estudados para a modificação de biocarvão devido a algumas características desse metal como baixo custo, contribuição para formação de ERO para degradação dos compostos alvo e por facilitar a separação do biocarvão, uma vez que, combinando nanopartículas de óxido de ferro e biocarvão é possível criar um compósito de biocarvão magnético (BCM) que pode ser separado facilmente ao fim do processo devido às suas propriedades magnéticas (Chon *et al.*, 2024; Kang *et al.*, 2023).

Apesar da ampla aplicação do biocarvão em processo de adsorção, a eficiência desse material nesse processo pode ser afetada negativamente por diversos fatores incluindo alta concentração de contaminantes e complexidade da matriz a ser tratada. Além disso o processo de adsorção é um processo de transferência de fase e não reduz a toxicidade de um contaminante sendo necessários processos complementares para a eliminação completa desses compostos (Pan *et al.*, 2021).

Nesse contexto alguns trabalhos visam a aplicação de biocarvão em POA para complementar o processo de adsorção com processos de degradação de contaminantes orgânicos por oxidação. A presença de grupos funcionais ativos oxigenados e radicais livres persistentes na superfície do biocarvão pode promover a decomposição de H_2O_2 e produzir radicais $HO^\bullet$ responsáveis pela degradação de compostos orgânicos durante aplicação dos POA (Pan *et al.*, 2021). De acordo com Ahmad *et al.* (2022), a geração de $HO^\bullet$ pode ocorrer via mecanismo de transferência

Capítulo 3

de elétrons entre o grupo funcional -OH e o H₂O₂, como mostrado nas Equações 24-25.



Além disso, foi mostrado que mesmo sem adição de H₂O₂ é possível a formação de HO[•] por outras vias como mostrado nas Equações 26-29. De maneira resumida, radicais livres presentes na superfície do biocarvão formam primeiramente O₂^{•-} por transferência de elétrons, logo em seguida ocorre a formação de H₂O₂, que também reage com os radicais livres por transferência de elétrons formando o HO[•] (Ahmad *et al.*, 2022).



Um estudo recente mostrou que desde 2010 tem ocorrido um aumento de pesquisas aplicando biocarvão em POA como catalisadores em sistema sonocatalíticos, fotocátalise e Fenton. Nos sistemas sonocatalíticos, o uso de biocarvão pode diminuir o tempo de residência e o gasto de energia pelo aumento de geração de ERO. Na fotocátalise, a aplicação de biocarvão pode favorecer a geração de radicais como HO[•] e O₂^{•-}, por mecanismos similares aos discutidos anteriormente (Equações 24-29) (Ahmad *et al.*, 2022; Gupta *et al.*, 2022).

A aplicação de biocarvão no processo Fenton pode favorecer não só a geração de ERO a partir dos grupos funcionais da matriz do carvão e de radicais livres em sua superfície, como também por meio de mecanismo de Fenton heterogêneo, quando os biocarvões aplicados contêm metais como Fe.

Apesar disso, somente alguns estudos foram encontrados descrevendo a impregnação de Fe na superfície de carbono para remoção de fármacos por processo foto-Fenton (Seidmohammadi *et al.*, 2021a; Zeng; Kan, 2022). Além disso, a produção

Capítulo 3

de catalisadores de Fenton heterogêneos derivados de biocarvão ativado às vezes requer um processo em duas etapas, incluindo a obtenção de biocarvão ativado por meio de ativação química e pirólise, e a fixação de compostos de Fe, o que é demorado e consome muita energia (Zeng; Kan, 2022).

Até o momento, não foram encontrados estudos que abordem a remoção dos antibióticos SMX e TMP por meio do processo de foto-Fenton utilizando como catalisador um biocarvão com Fe magnético (BCM) em soluções aquosas. O estudo mostrado neste capítulo visa preencher essa lacuna, investigando tanto a eficiência da degradação dos antibióticos quanto as vias de degradação envolvidas, contribuindo assim para o entendimento dos processos de remoção desses antibióticos do ambiente aquático. O BCM ativado aplicado neste estudo foi produzido por meio de uma síntese simplificada, integrando os processos de ativação e impregnação de Fe. Essa abordagem visa facilitar a produção do material e sua aplicação em POA, explorando assim a combinação entre diferentes processos, como adsorção, Fenton e foto-Fenton.

3.2 OBJETIVOS

O objetivo nesse capítulo é estudar os efeitos do BCM em processo foto-Fenton para remoção dos antibióticos SMX e TMP em água. Para tal, o material foi sintetizado e foram analisados o efeito da dose do material, o reuso do catalisador e os produtos de degradação dos antibióticos.

3.3 MATERIAS E MÉTODOS

3.3.1 Reagentes

Os antibióticos SMX ($\geq 98\%$) e TMP ($\geq 98\%$) foram obtidos de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. O ácido fórmico ($\geq 98\%$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O metanol (grau HPLC) e o ácido clorídrico (HCl, 37%) foram adquiridos da Fisher Chemical. O cloreto férrico (FeCl_3 , 99%) foi obtido da Chem Lab. O hidróxido de potássio (KOH, 99,3%) foi obtido de José Manuel Gomes dos Santos Ltda (Portugal). O metavanadato de amônio ($\geq 99\%$) foi obtido da Panreac

Applichem. Todas as soluções aquosas descritas a seguir foram preparadas com água ultrapura PURELAB Flex 4 system (Elga, Veolia), com resistividade de 18,2 MΩ.

3.3.2 Síntese do Biocarvão Magnético (BCM)

O preparo do BCM envolveu o uso de um resíduo obtido de uma indústria de papel e celulose da região de Aveiro em Portugal. A fábrica emprega um processo de produção Kraft, livre de cloro elementar, e utiliza madeira de *Eucalypto globulus*. Durante as fases de cozimento da celulose, lavagem e branqueamento, é gerado um lodo composto por fibras rejeitadas e outros sólidos. Esse lodo, predominantemente constituído por matéria orgânica, principalmente materiais fibrosos, foi previamente estudado pelo grupo de pesquisa em Portugal, onde esta etapa do trabalho foi realizada. Os resultados indicaram que o lodo é um precursor confiável para a produção de carvão ativado, resultando em materiais de carbono com propriedades físico-químicas consistentes (Jaria, 2020).

Conforme o método descrito por Jaria *et al.* (2019), o precursor foi submetido a uma sequência de etapas prévias à produção do carvão. Inicialmente, o material foi submetido à secagem ao ar, seguida por um processo de secagem em um forno a 105 °C por 24 horas, após o qual foi submetido à moagem. Deste procedimento resultou um precursor de partículas finas, conforme mostrado na Figura 3.1a.

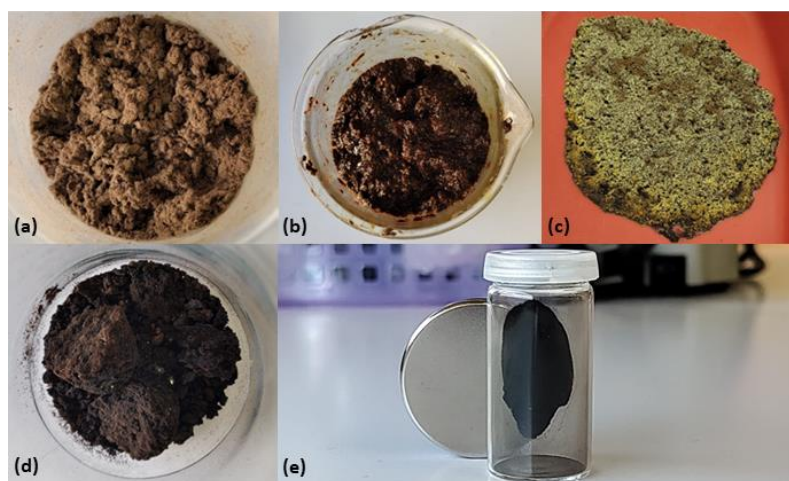


Figura 3.1: Etapas de síntese: precursor moído (a), impregnação, precursor mais KOH e FeCl₃ (b), após secagem (c), BCM após pirolise (d) e BCM após lavagem, secagem e peneiramento (e).

O catalisador BCM foi produzido por síntese em uma única etapa, visando um processo simplificado e com baixo custo, que combina os procedimentos de ativação química e magnetização em uma única etapa. Para produzir o BCM, o precursor foi submetido à impregnação com KOH em uma proporção de 5(precursor):1(KOH) (m/m) e FeCl₃ em uma proporção de 1(precursor):1(FeCl₃) (m/m). A mistura permaneceu em banho de ultrassom por 1 hora e em seguida o material resultante foi seco ao ar por 7 dias (Figura 3.1b e 3.1c).

O material seco foi submetido à pirólise em um forno industrial de micro-ondas (Phoenix™ AirWave CEM) sob atmosfera de N₂ a uma temperatura de 600 °C por 20 min (taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹). Após a pirólise (Figura 3.1d), o material foi deixado em HCl 0,5 mol L⁻¹ por 1h, e em seguida foi lavado com água destilada até atingir pH próximo a 7. O material foi então seco a 50 °C durante a noite, moído manualmente e peneirado para obter um tamanho de partícula ≤ 180 µm (Figura 3.1e).

3.3.3 Caracterização do Catalisador BCM

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas à temperatura ambiente utilizando um difratômetro de pó Empyrean da PANalytical. A radiação monocromática CuKα ($\lambda = 1,541^\circ \text{ \AA}$) foi utilizada na faixa de 10 a 80° 2θ com resolução de 0,02° e 4000 pontos de aquisição por passo.

A carga do BCM em função do pH, a análise morfológica e sua composição na superfície, foram realizadas por potencial zeta, MEV-FEG e XPS, respectivamente, como descrito na Seção 2.3.3.

A área específica (S_{BET}) e porosidade da amostra foram analisadas usando um instrumento Micromeritics ASAP 2420 acoplado a uma isoterma de adsorção de N₂ a -196 °C. A equação de Brunauer-Emmett-Teller foi aplicada à faixa de pressão relativa de 0,01-0,1 para determinar a S_{BET} . O volume total de microporos (W_0) foi calculado usando a equação de Dubinin-Astakhov, enquanto o volume total de poros (V_p) foi estimado a partir da quantidade de nitrogênio adsorvido a uma pressão relativa (p/p_0) de 0,99. A diâmetro médio do poro (D) foi determinado assumindo poros em forma de fenda e calculada como duas vezes a razão de V_p para S_{BET} .

Um magnetômetro de amostra vibrante modelo EV9 com um campo magnético oscilatório foi utilizado para conduzir medidas de magnetização à temperatura ambiente, com o campo magnético máximo aplicado atingindo 22 kOe. A saturação magnética (M_s) foi determinada traçando o momento magnético em função do campo magnético aplicado. O valor de patamar do momento magnético foi dividido pela massa da amostra (10 mg) para obter M_s . Antes da análise, o instrumento foi calibrado usando um disco de níquel puro (diâmetro de 8 mm) para estabelecer a determinação do campo magnético em aproximadamente 1 Oe, garantindo que a dispersão do momento magnético fosse inferior a 0,5%.

3.3.4 Aplicação de Catalisador BCM em Processo foto-Fenton

A Solarbox 1500 (Co.fo.me.gra, Itália) foi utilizada para realizar todos os experimentos com o BCM. Este instrumento está equipado com uma lâmpada de arco de xenônio com potência de 1500 W e filtros UV que limitam a transmissão de luz < 290 nm. Os experimentos foram conduzidos sob um nível constante de irradiação de 55 W m^{-2} (290-400 nm). O nível de irradiância foi medido utilizando um radiômetro com um sensor de faixa UV de 290-400 nm, também fabricado pela Co.fo.me.gra. Para garantir uma irradiação uniforme dentro da câmara, um sistema de reflexão parabólico foi empregado. A temperatura dentro da câmara foi mantida em $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando um sistema de resfriamento a ar.

Os experimentos de foto-Fenton foram realizados adicionando H_2O_2 (5 mmol L^{-1}) a 250 mL de uma solução mista de $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e TMP contendo o catalisador BCM em um reator de vidro (diâmetro interno x altura = $7,0 \times 9,7 \text{ cm}$). Durante todo o experimento o reator permaneceu sobre um agitador magnético, com agitação fixa de 350 rpm, dentro da solarbox. Nesta etapa, somente o efeito da dose de BCM (0,1, 0,25, 0,35 e $0,5 \text{ g L}^{-1}$) foi avaliado na remoção de SMX e TMP. Visando aplicação do material em processo foto-Fenton em amostra de rio, o pH da solução dos antibióticos foi mantida em 8 que é o pH da água de rio que foi utilizada.

Capítulo 3

3.3.4.1 Avaliação da contribuição de diferentes processos na remoção de SMX e TMP usando BCM e estudo da cinético.

Experimentos controle foram realizados para avaliar a contribuição de outros processos na remoção de cada antibiótico em estudo. Além do processo foto-Fenton, a remoção de antibióticos por adsorção, fotólise (luz), fotocatalise (BCM + luz), peroxidação fotoassistida (H_2O_2 + luz) e processo Fenton (BCM + H_2O_2) foram estudados.

Para os estudos cinéticos, as concentrações de SMX e TMP foram medidas em 6 intervalos de tempo. Os dados cinéticos foram ajustados à equação de primeira ordem e ao modelo BMG, desenvolvido por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007). As equações de primeira ordem e do modelo BMG foram calculadas de acordo com as Equações 30-31, respectivamente,

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad (30)$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \left[\frac{t}{m + bt} \right] \quad (31)$$

sendo, k a constante cinética do modelo de primeira ordem (min^{-1}), t o tempo (min), C a concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de cada antibiótico em um determinado tempo de irradiação, C_0 a concentração inicial, e m e b duas constantes relacionadas à cinética da reação e à capacidade de oxidação, respectivamente.

3.3.4.2 Efeito da inibição do radical $\text{HO}^\bullet$

Com o objetivo de elucidar o mecanismo subjacente à remoção de antibióticos e a participação dos radicais $\text{HO}^\bullet$ nesse processo, foram realizados experimentos utilizando isopropanol e iodeto de potássio (KI) como sequestrantes desses radicais, presentes tanto em solução quanto na superfície do material. Conforme discutido no Capítulo 2 (Seção 2.3.4), o isopropanol reage de maneira ágil com o $\text{HO}^\bullet$, apresentando uma constante de velocidade de reação de $3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto o KI demonstra uma constante de velocidade de $1,2 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (He *et al.*, 2016).

Capítulo 3

A análise do impacto de cada um desses inibidores no processo possibilita compreender a importância dos radicais $\text{HO}^\bullet$ e determinar se a reação ocorre predominantemente na superfície do material ou em solução.

Os experimentos foram realizados adicionando os inibidores em excesso (10 mmol L^{-1}) para garantir que todo o radical $\text{HO}^\bullet$ gerado fosse totalmente capturado do meio (Du *et al.*, 2023).

3.3.4.3 Experimentos de reuso do catalisador de OFSA

O reuso do catalisador foi estudado durante múltiplos ciclos dos processos de adsorção e foto-Fenton em água ultrapura contendo $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e TMP, sob condições otimizadas de dose de catalisador e de H_2O_2 . Após cada ciclo, o catalisador foi filtrado, seco a 50°C por 12 horas, pesado e reutilizado. A concentração dos fármacos e o volume da solução foram ajustadas de acordo com a massa do catalisador, considerando que entre os ciclos ocorre perda de material.

3.3.4.4 Aplicação do BCM em água superficial utilizando sistema de reator de fluxo sob radiação solar

O catalisador foi aplicado para remoção dos antibióticos por processo foto-Fenton sob radiação solar no mesmo reator de fluxo operado em recirculação, descrito por Silva *et al.* (2024). A solução dos antibióticos ($200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), na presença do BCM ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 (5 mmol L^{-1}), foi bombeada do reservatório de alimentação através de um tubo transparente de poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (FEP) de 2,5 m de comprimento, diâmetro interno de 32,0 mm, e externo de 32,5 mm. O tubo estava fixado numa placa revestida com uma folha de alumínio anodizado altamente refletora como mostrado na Figura 3.2. Nos experimentos controle no escuro para avaliar a contribuição da adsorção, o tubo foi coberto por folha de alumínio.



Figura 3.2: Reator em fluxo sob radiação solar. Retirado de Silva *et al.* (2024).

O fotorreator foi instalado na cobertura do Departamento de Química da Universidade de Aveiro (40°37'48.238"N 8°39'20.336"O). A intensidade da radiação UV solar foi medida por um radiômetro com um sensor de faixa UV de 290-400 nm. Um volume de 2,5 L de água superficial enriquecida com os antibióticos foi bombeado com sistema de recirculação com um total de 2,01 L de solução sob radiação solar. O frasco de alimentação do sistema ficou sobre um agitador magnético e a solução foi homogeneizada por durante todo o experimento.

Em tempos pré-determinados (0, 10, 20, 30, 40, 50, 50, 90, 120, 150, 180 e 240 min) foram tiradas alíquotas no frasco de alimentação, filtradas através de filtro de PVDL e posteriormente analisadas por HPLC-UV.

O decaimento da concentração dos antibióticos foi apresentado em função da energia UV acumulada por litro de solução (Q_{UV} , kJ L⁻¹), calculada de acordo com a Equação 32 (Sousa *et al.*, 2012):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \times \overline{UV_{G,n}} \times \frac{A_r}{V_{t,n}}; \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (32)$$

sendo t_n o tempo (s) correspondente a cada amostra, $V_{t,n}$ o volume total (L) da amostra tratada, A_r a área total (m²) iluminada no reator e $\overline{UV_{G,n}}$ a irradiância solar média medida no intervalo de tempo Δt_n .

A água superficial utilizada nessa etapa do trabalho, foi coletada no rio Douro, na Marina de Santiago (41,07°S 8,41°O) filtrada com filtro de papel 90 mm (Whatman) sob vácuo, e guardada em geladeira ao abrigo da luz por até 15 dias. As amostras

Capítulo 3

apresentavam pH $7,9 \pm 0,1$, carbono orgânico total de $2,54 \text{ mg L}^{-1}$ e condutividade de $171,7 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$.

3.3.5 Análises Químicas

3.3.5.1 *Determinação de peróxido de hidrogênio residual*

A concentração de peróxido de hidrogênio residual foi determinada por método espectrofotométrico, em um equipamento Shimadzu UV mini-1240, fundamentado na reação do H_2O_2 com metavanadato de amônio em meio ácido, a qual tem como produto o cátion peroxovanádio, vermelho-alaranjado, com absorção em 450 nm (Nogueira *et al.*, 2005).

Seguindo o procedimento, 5 mL de alíquota foram transferidos para um balão de 10,00 mL no qual foi adicionado 1,00 mL de metavanadato de amônio ($6,2 \text{ mmol L}^{-1}$). Para o cálculo de concentração foi construída curva analítica que forneceu uma equação da reta $y = 0,2599x + 0,0164$, r de 0,9997 e LD e LQ de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ respectivamente.

3.3.5.2 *Determinação de ferro solúvel*

A estabilidade do material foi avaliada estudando a lixiviação de ferro de diferentes doses de BCM. As soluções foram filtradas e analisadas por absorção atômica (Perkin Elmer, AAnalyst 100).

Para o cálculo de concentração foi construída curva analítica que forneceu a equação da reta $y = 0,129x + 0,0047$, r de 0,9979 e LD e LQ de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente.

3.3.5.3 *Quantificação dos antibióticos por HPLC-UV*

A quantificação de SMX e TMP foi realizada por HPLC usando um Waters Alliance 2695 com um detector de absorbância dupla Waters 2487, equipado com um sistema de detecção UV/visível e operado com o software Empower 3. A separação foi realizada em uma coluna ACE[®] C18-PFP de $150 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$ de diâmetro interno

Capítulo 3

(5 µm de tamanho de partícula) conectada a uma pré-coluna ACE® 5C18 de 4,6 mm de diâmetro interno. A fase móvel consistiu em 25:75 (v/v) de ácido fórmico a 0,1%:metanol a uma vazão de 0,8 mL min⁻¹. O volume de injeção foi de 60 µL, e a detecção foi monitorada a 270 nm. A fase móvel (metanol e ácido fórmico a 0,1%) foi filtrada através de um filtro de membrana de poliamida de 0,2 µm (Whatman) antes de ser utilizada.

Antes da injeção, todas as soluções foram filtradas usando um filtro de seringa de PVDF de 0,22 µm (Whatman). Soluções padrões estoque de 100 mg L⁻¹ de SMX e TMP foram preparadas em água ultrapura e subsequentemente diluídas até a concentração desejada. A curva analítica de SMX e TMP foi obtida analisando soluções padrões na faixa de 50-1000 µg L⁻¹ para SMX e 50-800 µg L⁻¹ para TMP. Todas as amostras e soluções foram analisadas em triplicata. A concentração de SMX foi calculada a partir da equação da reta $y = 177,6x + 768,3$, obtida por meio da curva analítica construída com r de 0,9996 e LD e LQ de 8,0 µg L⁻¹ e 26 µg L⁻¹ respectivamente. Para o TMP equação da reta foi $y = 74,6x - 655,2$, obtida por meio da curva analítica construída com r de 0,9993 e LD e LQ de 10,0 µg L⁻¹ e 35 µg L⁻¹, respectivamente.

3.3.5.4 *Identificação dos produtos de degradação por Cromatografia Líquida de Ultraeficiência Acoplada a Espectrometria de Massas (LC-MS/MS)*

Os produtos de degradação de SMX e TMP gerados com BCM foram identificados por cromatografia líquida de ultraeficiência (UHPLC), utilizando equipamento Ultimate 3000 (Dionex Co., San Jose, CA, EUA), equipado com um detector de arranjo de diodos (DAD) e acoplado a um espectrômetro de massas Thermo LTQ XL (Thermo Scientific, San Jose, CA, EUA) com uma interface de ionização por eletrospray (ESI).

Para melhorar a detecção dos produtos de degradação gerados durante o processo foto-Fenton, foram realizados experimentos alterando a concentração inicial do antibiótico de 200 µg L⁻¹ para 10 mg L⁻¹. Amostras irradiadas de cada antibiótico foram coletadas após 30 minutos. O tempo de irradiação foi escolhido considerando o momento em que um maior número de produtos de fotodegradação poderia ser

Capítulo 3

claramente identificado no cromatograma. Após coletadas, as amostras foram filtradas e analisadas LC-MS/MS, conforme descrito abaixo.

A eluição foi realizada com uma fase móvel de 82:18 (v/v) de ácido fórmico a 0,1%:metanol a uma vazão de 0,15 mL min⁻¹. O volume de injeção foi de 10 µL, e a detecção foi monitorada a 270 nm. A coluna utilizada foi a Hypersil Gold C18 com 100 mm × 2,1 mm de diâmetro interno e 1,9 µm de tamanho de partícula. O instrumento operava no modo de íons positivos, com a voltagem da agulha ESI ajustada para 5 kV e uma temperatura capilar ESI de 275 °C. A varredura completa cobria a faixa de massa de *m/z* 110 a 2000. Os dados foram processados utilizando o software Thermo Xcalibur, versão 2.2.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Caracterizações

Os padrões de difração ilustrados na Figura 3.3A mostram a presença de picos associados aos óxidos de ferro magnetita e maghemita observados em ângulos 2θ de 30,3, 53,3, 43,5 e 53,9 graus. Esses resultados tornam desafiador discernir definitivamente se há uma sugestão da presença de um único óxido ou uma indicação de coexistência de ambos, como anteriormente relatado (Pereira *et al.*, 2023).

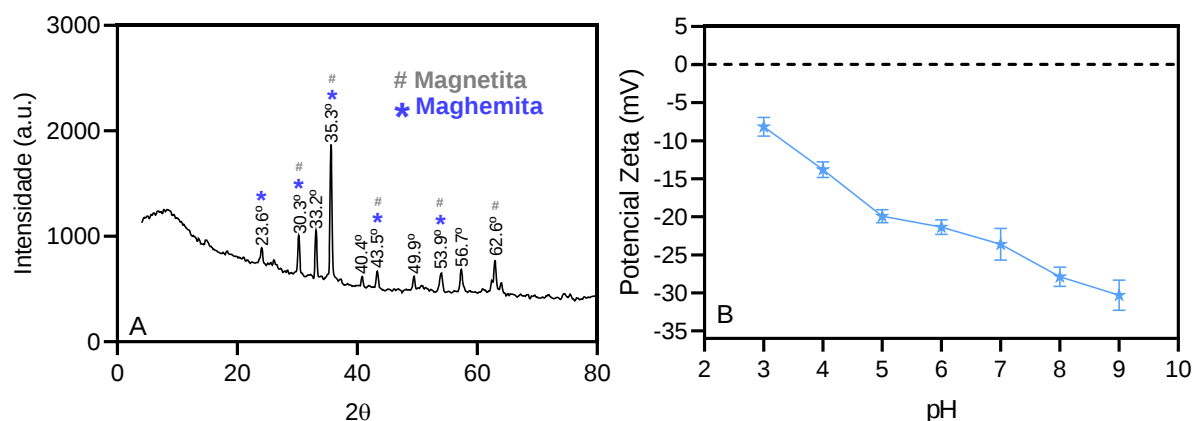


Figura 3.3: Padrões de difração de raios-X do BCM (A) e potencial zeta do BCM em função do pH (B).

Conforme apresentado na Figura 3.3B, o BCM exibiu consistentemente uma carga superficial negativa em uma ampla faixa de pH. Alguns estudos indicaram a

Capítulo 3

probabilidade desses valores pronunciados de carga negativa derivarem da formação de ligações Fe–O–C, que coexistem com a presença de grupos -OH na superfície do material (Li, T. *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2020). Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com um estudo anterior que também relatou cargas negativas para um biocarvão ativado magnético em uma ampla faixa de pH (Babalar *et al.*, 2024).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do BCM, tanto antes quanto após o processo foto-Fenton, são apresentadas na Figura 3.4. Ao analisar as imagens do material antes de seu uso, observa-se a presença de partículas de ferro, indicando a deposição do metal sobre o carvão. Após a reação no 1º e 3º ciclo de foto-Fenton, é possível observar visualmente que a morfologia do material foi mantida mesmo após reutilização. Esses resultados indicam a estabilidade do material, sugerindo uma ligação efetiva do ferro em sua superfície.

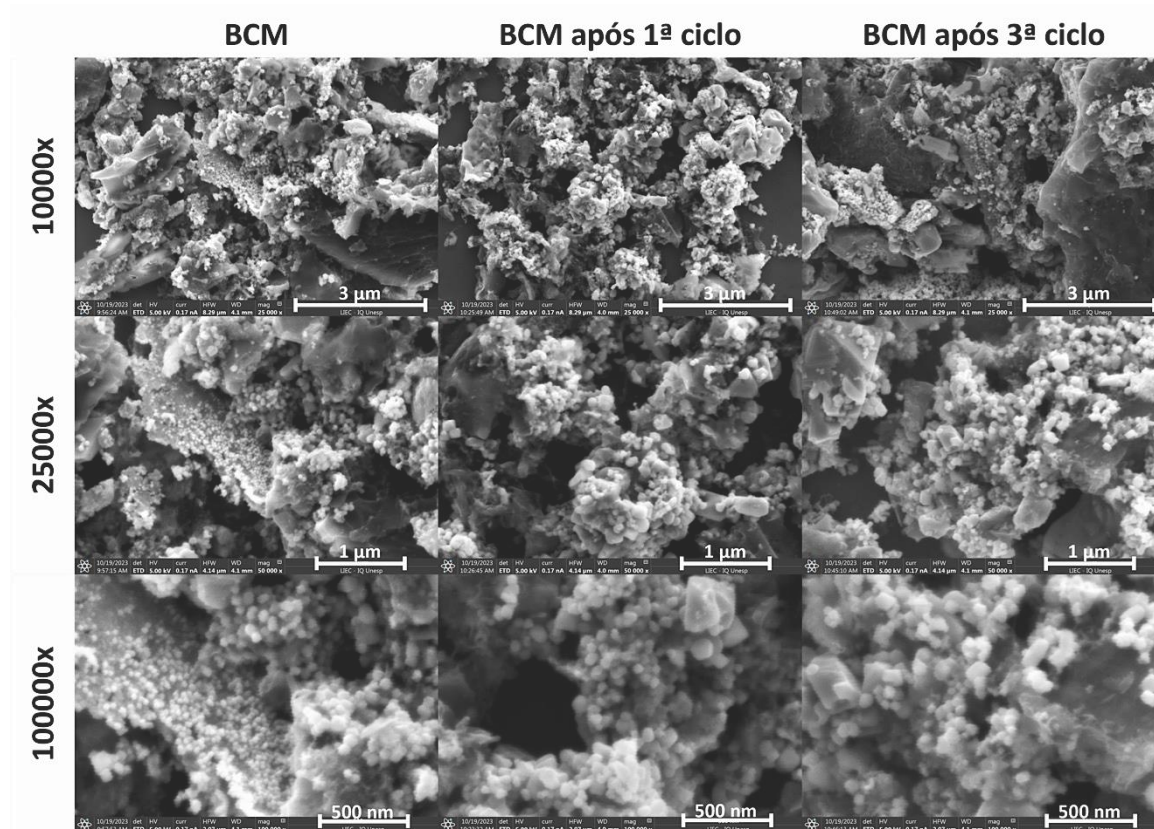


Figura 3.4: Imagens de MEV do catalisador BCM antes e pós o uso em foto-Fenton.

Capítulo 3

A determinação da composição química superficial do BCM antes e depois de sua aplicação no processo foto-Fenton foi realizada por meio de XPS. A porcentagem atômica relativa na camada superficial, com espessura inferior a 5 nm, foi extraída dos espectros de alta resolução, com os picos principais atribuídos a C 1s, O 1s, N 1s e Fe 2p (Figura 3.5).

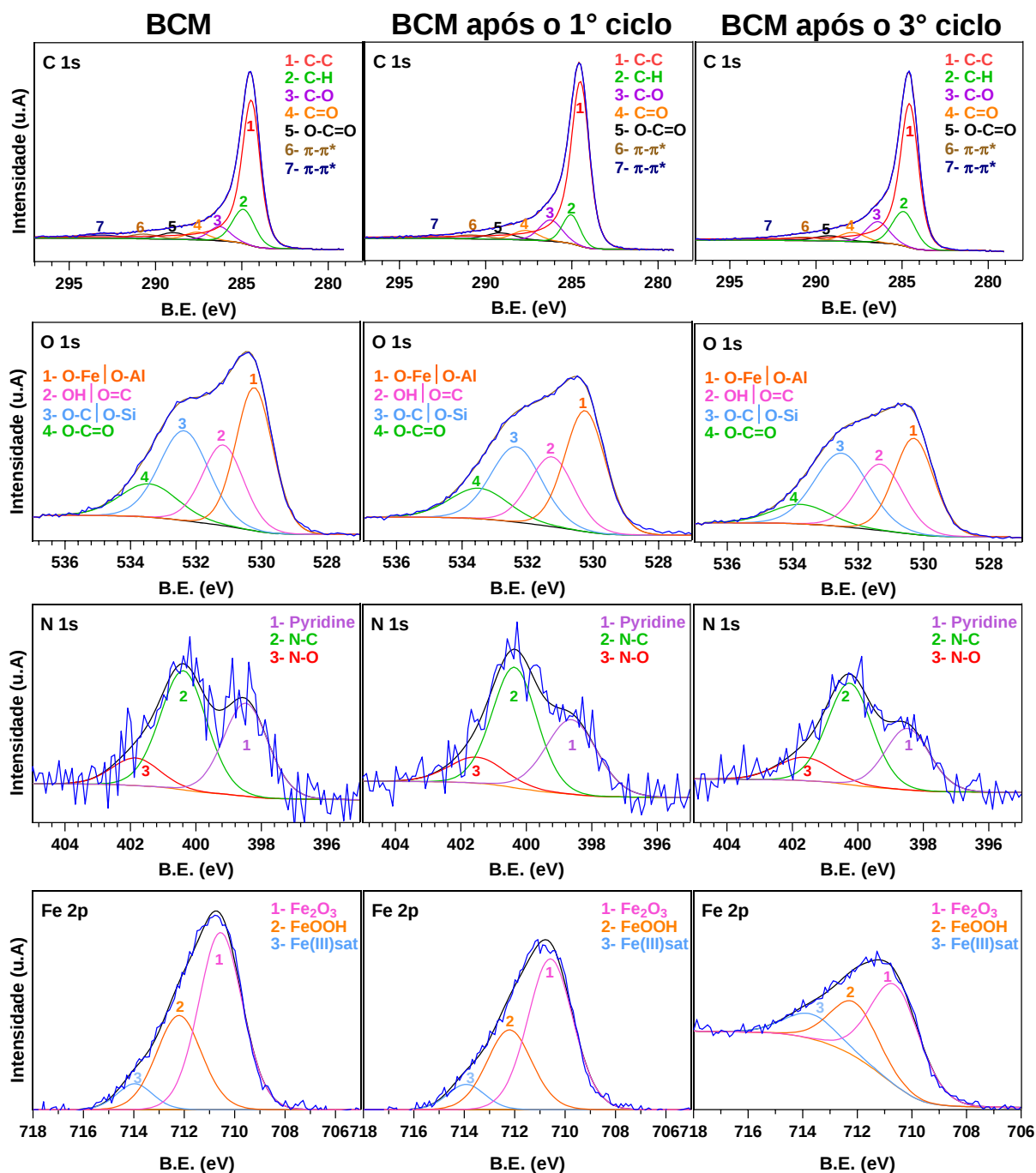


Figura 3.5: Espectros de XPS de C 1s, O 1s, N 1s e Fe 2p do BCM antes e após a aplicação no processo foto-Fenton.

Adicionalmente, espectros exploratórios indicaram a presença de pequenos picos relacionados com presença de Si, S, Al e Cl.

Os resultados apresentados na Figura 3.5 mostram os espectros de C 1s ajustados com oito componentes. O pico principal a 284,5 eV está associado a grupos aromáticos (C-C sp^2) do biocarvão contendo na superfície contaminação de hidrocarbonetos (C-H) a 284,8 eV. Grupos oxigenados de álcool e éter (C-O), carbonila (C=O) e carboxila (O-C=O) aparecem a 286,2 eV, 287,5 eV e 289,3 eV, respectivamente. A uma energia de ligação mais alta (290,6 e 293,0 eV), são observados satélites da fase aromática relacionados a transições $\pi - \pi^*$ (Velo-Gala *et al.*, 2014).

Os espectros de O 1s são muito semelhantes para todas as amostras, indicando que as principais contribuições provêm dos grupos O-Fe e O-Al a 530,2 eV, O-C e O-Si a 532,3 eV, e grupos O-C=O em 533,4 eV. O pico em 531,1 eV, pode ser associado aos grupos superficiais de -OH, O=C e ao Fe-OH (Zeng; Kan, 2022; Zhu *et al.*, 2020).

Quanto ao ajuste do espectro do N 1s, além dos grupos N-C em 400,3 eV e N-O a 401,8 eV, também são observados picos em 398,4 eV atribuídos a anéis de piridina (Spessato *et al.*, 2020).

Para todas as amostras, o componente de spin-órbita $2p_{3/2}$ do espectro Fe 2p indica que a fase predominante é Fe_2O_3 (710,5 eV), com uma pequena contribuição de FeOOH (712,5 eV) e um satélite *shake-up* de Fe(III) em 713,9 eV (de Jesus *et al.*, 2022, 2023). Todos picos são atribuídos ao Fe trivalente (Zhu *et al.*, 2020), sem indicação de presença de fase bivalente de Fe. Os resultados de DRX indicaram a possível coexistência de magnetita e maghemita no BCM, entretanto a ausência de Fe(II) evidenciada nos resultados de XPS indicam que é mais provável que o óxido de ferro na superfície do BCM seja a maghemita uma vez que a magnetita é formada pela mistura de fases de Fe divalente e trivalente.

Analizando a porcentagem atômica relativa na superfície do BCM, os dados de XPS mostraram 76,8% de carbono, 19,6% de oxigênio e 2,4% e 1,2% de ferro e nitrogênio, respectivamente. Os resultados da porcentagem atômica dos elementos (Tabela 3.1) indicam que não há mudanças substanciais na composição do BCM após a aplicação no processo foto-Fenton, mesmo após 3 ciclos de reuso. Esses resultados

Capítulo 3

são consistentes com os resultados do MEV, onde nenhuma modificação morfológica no material foi observada, o que confirma sua estabilidade.

Tabela 3.1: Porcentagem atômica de elementos no BCM antes e após aplicação no processo foto-Fenton.

Elemento	% Atômica*		
	BCM	BCM após o 1º ciclo	BCM após o 3º ciclo
Carbono (C 1s)	76,8	74,2	75,8
Oxigênio (O 1s)	19,6	21,7	20,1
Ferro (Fe 2p)	2,4	2,3	2,1
Nitrogênio (N 1s)	1,2	1,9	2,1

*Erro : $\pm 5\%$

Os resultados da caracterização textural, assim como as propriedades magnéticas do material produzido, estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Resultados das análises de área específica, morfologia de poros e análise por magnetômetro de amostra vibrante para o MAC.

Parâmetro	Valor medido
Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	41
Volume total de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,12
Volume total de microporo ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^a	0,02
Diâmetro médio dos microporos (nm) ^a	1,95
Diâmetro médio dos poros (nm)	5,87
Saturação magnética (M_s) (emu g^{-1})	21,14

^a Determinado pela equação de Dubinin-Radushkevich (Marsh; Rand, 1970).

Quanto à determinação de S_{BET} e morfologia de poros, os resultados apresentados na Tabela 3.2 evidenciaram que o BCM é caracterizado por uma estrutura de poros adequada (o volume de microporos representa aproximadamente 16% do volume total de poros) e uma S_{BET} de $41 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. O M_s aponta para 21,14 (emu g^{-1}), valor muito superior à maioria dos carvões ativados magnéticos relatados na literatura (Rocha *et al.*, 2020). O alto valor de M_s pode refletir em efeitos negativos sobre a S_{BET} , pois é indicativo de maior quantidade de partículas de Fe na superfície

do BCM. Em trabalho realizado por Spessato *et al.* (2020), foi possível notar que o aumento do conteúdo de Fe na síntese do BCM levou a aumento do valor de M_s e queda no valor da S_{BET} . As partículas de Fe podem recobrir a superfície do carvão, obstruindo os poros interconectados à superfície. Esse processo pode culminar na redução dos valores de S_{BET} (Spessato *et al.*, 2020). No entanto, apesar da baixa S_{BET} , o alto valor de M_s pode indicar em um alto teor de Fe e, assim, pode favorecer a aplicação do material em processos de foto-Fenton.

3.4.2 Aplicação de Catalisador BCM em Processo foto-Fenton

3.4.2.1 Efeito da dose de BCM

O efeito da dose de BCM foi avaliada nos resultados da porcentagem de remoção dos antibióticos e no consumo de peróxido durante o processo foto-Fenton após 10 minutos (Figura 3.6).

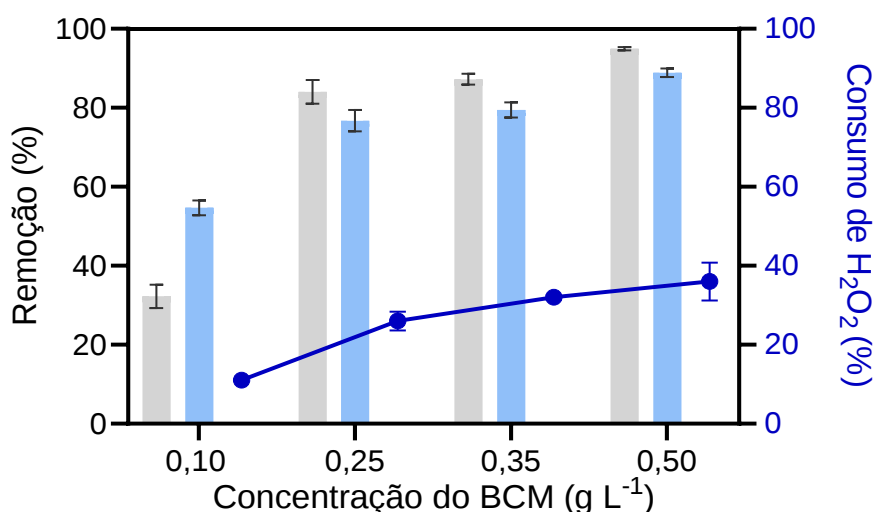


Figura 3.6: Remoção de SMX (■) e TMP (■) em 10 minutos de processo foto-Fenton, com diferentes doses de BCM e consumo de H_2O_2 (-●-). Condições: 200 $\mu g L^{-1}$ de SMX e TMP, 5 $mmol L^{-1}$ de H_2O_2 e pH 8,0.

Com base nos resultados mostrados na Figura 3.6, observa-se que o aumento da dose de BCM de 0,10 $g L^{-1}$ para 0,25 $g L^{-1}$ resultou em uma melhora substancial na remoção de SMX e TMP, de 32 ± 3% e 55 ± 2% para 84 ± 3% e 77 ± 3%,

Capítulo 3

respectivamente. No entanto, aumentar a dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ para $0,50 \text{ g L}^{-1}$ resultou em uma pequena melhoria na eficiência de remoção.

Com base nos resultados de consumo de H_2O_2 (%), fica evidente que houve um aumento substancial ($> 100\%$) no consumo de H_2O_2 ao elevar a dose de BCM de $0,10$ para $0,25 \text{ g L}^{-1}$. No entanto, o aumento no consumo foi comparativamente menor ($< 40\%$) quando a dose foi variada de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ para $0,35 \text{ g L}^{-1}$ e $0,50 \text{ g L}^{-1}$.

Portanto, com base nos resultados apresentados, a dose mais apropriada a ser escolhida seria $0,25 \text{ g L}^{-1}$, uma vez que as mudanças para doses mais altas ($0,35 \text{ g L}^{-1}$ e $0,50 \text{ g L}^{-1}$) não apresentaram um aumento tão expressivo na remoção dos antibióticos, quanto foi observado ao alterar a dose de $0,10 \text{ g L}^{-1}$ para $0,25 \text{ g L}^{-1}$. Além disso, os resultados de consumo de H_2O_2 mostraram que para dose acima de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, esse fator também não apresenta uma grande mudança. Isso sugere que escolher uma dose mais alta não resulta em uma geração proporcionalmente maior de radicais $\text{HO}^\bullet$ pela reação com H_2O_2 . Portanto, optar por uma dose mais alta pode resultar em um gasto desnecessário de catalisador.

Após cada experimento de variação de dose de catalisador, foram retiradas amostras para a determinação de ferro solúvel por absorção atômica, a fim de avaliar se ocorria lixiviação de Fe do material. Os resultados indicaram que a concentração de ferro na solução permaneceu abaixo do LD, inferior a $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, indicando que não ocorre lixiviação de Fe na forma sua forma iônica do material.

3.4.2.2 *Avaliação da contribuição de diferentes processos na remoção de SMX e TMP usando BCM e estudo cinético.*

A remoção dos antibióticos SMX e TMP com BCM é resultado da combinação de adsorção e processos de degradação. Foi estudada a contribuição dos processos de fotólise (luz), peroxidação fotoassistida (H_2O_2 + luz), adsorção (BCM), fotocatalise (BCM + luz), Fenton (BCM + H_2O_2) e processo foto-Fenton (BCM + H_2O_2 + luz) na remoção de SMX e TMP.

Como ilustrado na Figura 3.7, a porcentagem de remoção dos antibióticos SMX e TMP via fotólise foi de apenas $4 \pm 1\%$ e $9 \pm 4\%$, respectivamente. No entanto, a remoção (%) aumentou significativamente na presença de H_2O_2 + luz, resultando

Capítulo 3

em remoções de $37,7 \pm 1,2\%$ e $44,1 \pm 1,3\%$ para SMX e TMP, respectivamente. Na presença de luz, o H_2O_2 pode se decompor e gerar radical $\text{HO}^\bullet$, que ataca os antibióticos e os degrada.

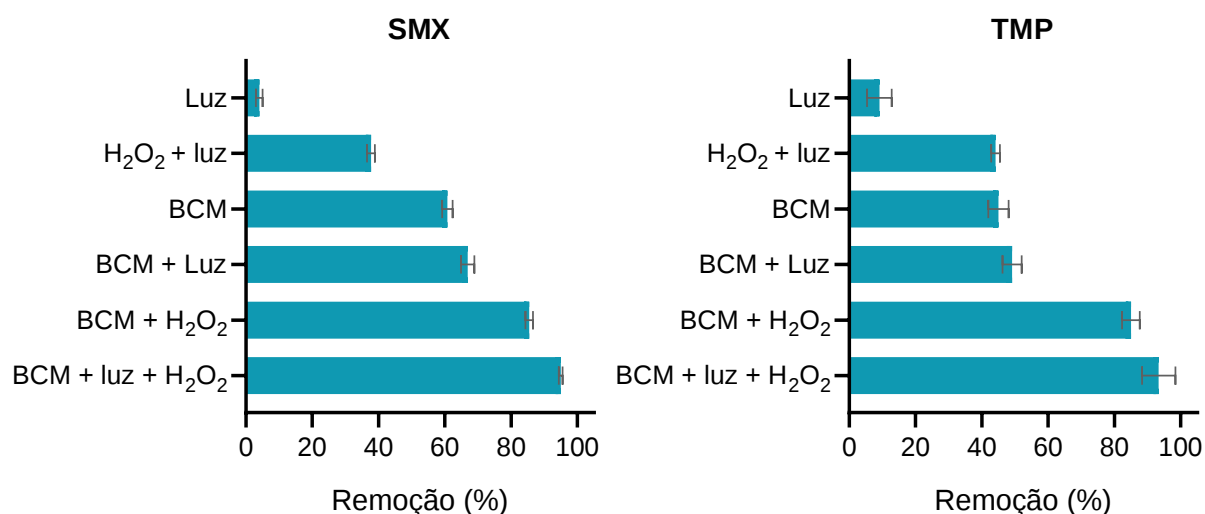


Figura 3.7: Comparação da eficiência de remoção de SMX e TMP após 15 min, utilizando diferentes processos. Condições: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e TMP, 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , 0,25 g L^{-1} de BCM e pH 8,0.

A remoção de SMX e TMP por adsorção também foi estudada, alcançando valores de $60,7 \pm 1,6\%$ e $45 \pm 3\%$ para SMX e TMP, respectivamente. Considerando o pK_a e as espécies de cada fármaco (apresentados respectivamente na Tabela 2 e Figura 1.5) no pH 8,0 de estudo, pode-se afirmar que o SMX está presente em sua forma aniônica, enquanto o TMP está majoritariamente em sua forma neutra (94,5%) com uma pequena parcela da espécie positiva (5,4%). Nesse cenário, se as interações eletrostáticas fossem as que governam o processo de adsorção e considerando que a superfície do BCM é predominantemente negativa, de acordo com o potencial zeta (Figura 3.3B), seria esperado que o BCM apresentasse menor remoção de SMX do que TMP.

Uma análise mais detalhada de outras propriedades físico-químicas dos dois fármacos (Tabela 2) indica que o SMX possui maior solubilidade em água (S_w) e o menor coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$), revelando sua maior tendência a permanecer na fase aquosa em comparação com o TMP. Se as propriedades físico-químicas estivessem controlando o processo de adsorção, o TMP deveria adsorver

mais que o SMX. Nesse sentido, outros fatores podem ter influenciado o processo de adsorção.

Conforme destacado por Li *et al.* (2023), a adsorção de compostos hidrofílicos não é exclusivamente governada por forças eletrostáticas. Outras interações como ligações de hidrogênio também desempenham um papel importante. Tendo em vista que tanto o SMX quanto o TMP são considerados compostos hidrofílicos, e, conforme demonstrado anteriormente, a força eletrostática não teve uma contribuição expressiva na adsorção desses compostos no BCM, é plausível sugerir que ligações de hidrogênio possam exercer uma influência mais marcante nesse processo.

Recentemente Li *et al.* (2022), elucidaram que o mecanismo predominante da adsorção do SMX em biocarvão estava principalmente relacionado ao preenchimento de poros e interações π - π em meio ácido. No entanto, em meio alcalino com um pH superior a 8, onde tanto o SMX quanto o biocarvão aplicado apresentavam cargas negativas, contrariando a expectativa de repulsão, a adsorção ocorreu principalmente devido ao preenchimento de poros e à formação de ligações de hidrogênio.

A formação de ligações de hidrogênio também é possível na adsorção do TMP, considerando a presença de grupos metóxi no anel benzeno e dois grupos amina no anel pirimidina em sua estrutura, que podem funcionar como potenciais aceptadores dessas ligações. Além disso, o mecanismo de adsorção desse antibiótico ainda pode ocorrer por interações entre a fase aromática do biocarvão e o anel trimetóxi benzeno, por interações π - π (Na *et al.*, 2024).

Adicionalmente às interações de cada antibiótico com o biocarvão, há a presença do efeito competitivo entre os antibióticos em solução. Conforme evidenciado por Sousa *et al.* (2023), a presença de SMX pode desfavorecer a adsorção de TMP, e vice-versa. Assim, torna-se desafiador prever o comportamento dos antibióticos durante a adsorção em uma mistura.

Na presença de luz e catalisador (fotocatálise + adsorção), a remoção dos antibióticos foi semelhante à obtida somente por adsorção, sendo $67 \pm 2\%$ para o SMX e $49 \pm 3\%$ para o TMP. Isso sugere que a remoção de SMX e TMP ocorreu principalmente por adsorção e a presença de luz não causou um aumento expressivo na remoção desses fármacos, indicando que o BCM não possui características de um fotocatalisador.

Embora a adsorção seja um processo relevante na remoção dos antibióticos SMX e TMP, os estudos cinéticos (Figura 3.8) mostraram que ocorre uma rápida remoção por adsorção somente nos primeiros 2 minutos. Logo em seguida, a porcentagem de remoção cai e não varia muito entre os tempos, indicando que entrou em equilíbrio.

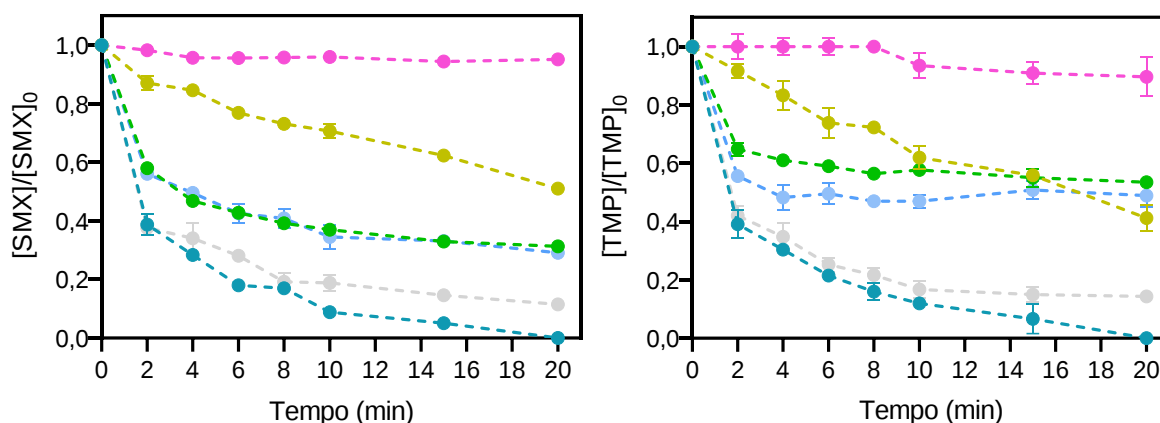


Figura 3.8: Remoção de SMX e TMP pelo processo de fotólise (—●—), peroxidação fotoassistida (—●—), adsorção (—●—), fotocatalise (—●—), Fenton (—●—) e foto-Fenton (—●—). Condições: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e TMP, 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , 0,25 g L^{-1} de BCM e pH 8,0.

Em seguida, comparando a remoção por processo Fenton e foto-Fenton nas mesmas condições, a eficiência de remoção na presença de BCM + H_2O_2 (Fenton) foi > 85% para ambos os antibióticos. A remoção completa, concentrações <LD, foi alcançada apenas na presença de BCM + H_2O_2 + luz (foto-Fenton). Isso sugere que a adição de H_2O_2 e luz melhora o processo de remoção de antibióticos na presença de BCM por meio do processo foto-Fenton.

Os resultados apresentados acima sugerem que os processos heterogêneos foto-Fenton e Fenton foram os mais eficazes na remoção dos compostos, seguidos pela adsorção.

Estudos cinéticos foram realizados para avaliar a remoção de SMX e TMP da água ultrapura pelos processos Fenton e foto-Fenton mediados por BCM. A representação gráfica (C/C_0 vs tempo (min)) para a remoção de SMX e TMP ajustada ao modelo cinético de primeira ordem e modelo cinético BMG é apresentada na Figura 3.9. A Tabela 3.3 mostra os parâmetros cinéticos obtidos ajustando os dados

Capítulo 3

experimentais à equação cinética do modelo de primeira ordem e BMG (descrita na Seção 3.3.4).

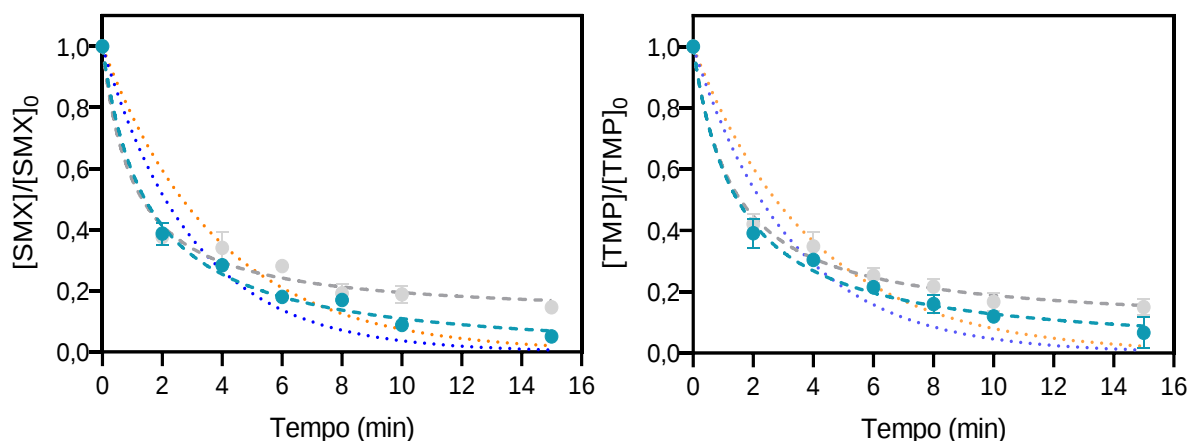


Figura 3.9: Cinética de remoção de SMX e TMP para os processos Fenton (●) e foto-Fenton (●). Ajustes aos modelos cinéticos de primeira ordem para Fenton (linha pontilhada laranja) e foto-Fenton (linha pontilhada azul) e modelo BMG (linhas tracejadas) são representados juntamente com os resultados experimentais correspondentes. Condições: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e TMP, 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , 0,25 g L^{-1} de BCM e pH 8,0.

Tabela 3.3: Parâmetros de ajuste (constante de velocidade de primeira ordem (k), decaimento inicial de remoção do modelo BMG ($1/m$) e capacidade máxima de remoção ($1/b$), e coeficiente de correlação (R^2)) obtidos nos processos Fenton e foto-Fenton para SMX e TMP.

	Primeira-ordem		Modelo BMG		
	k (min^{-1})	R^2	$1/m$ (min^{-1})	$1/b$	R^2
SMX					
Fenton	$0,26 \pm 0,05$	0,835	$0,9 \pm 0,2$	$0,89 \pm 0,03$	0,988
foto-Fenton	$0,33 \pm 0,04$	0,948	$0,69 \pm 0,08$	$1,02 \pm 0,03$	0,995
TMP					
Fenton	$0,25 \pm 0,04$	0,875	$0,69 \pm 0,08$	$0,92 \pm 0,03$	0,995
foto-Fenton	$0,31 \pm 0,04$	0,934	$0,68 \pm 0,08$	$1,00 \pm 0,03$	0,995

Ao analisar os ajustes na Figura 3.9 e os coeficientes de correlação na Tabela 3.3 para ambos os processos Fenton e foto-Fenton, fica evidente que o modelo cinético BMG apresenta melhor ajuste dos dados experimentais do que os modelos cinéticos de primeira ordem. O modelo BMG alcançou valores de R^2 mais altos, variando de 0,98 a 0,99, enquanto os modelos de primeira-ordem consistentemente resultaram em valores de R^2 abaixo de 0,94.

Capítulo 3

O modelo empírico BMG, foi desenvolvido por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007), buscando estudar a cinética do processo Fenton na degradação de um corante. Em seu ajuste, o modelo BMG considera as duas etapas na reação de Fenton: uma etapa inicial rápida e uma etapa subsequente mais lenta. Na reação de Fenton a etapa rápida resulta principalmente da reação envolvendo Fe^{2+} e H_2O_2 , enquanto a etapa mais lenta é atribuída ao acúmulo de Fe^{3+} e à regeneração limitada de Fe^{2+} via H_2O_2 (Jiang *et al.*, 2022). Representar esses processos baseando-se unicamente na cinética de reação de primeira ordem torna-se desafiador devido à presença dessas duas etapas distintas.

O modelo BMG já foi aplicado em diferentes trabalhos, para avaliar a cinética de degradação de corantes (Li; Cheng, 2021), e de solventes orgânicos (Behrouzeh *et al.*, 2020) por processo Fenton e até mesmo em sistema similar ao estudado neste trabalho, onde foi aplicado um biocarvão modificado com Ferro para remoção de SMX em água pela combinação dos processos de adsorção e Fenton heterogêneo (Liu *et al.*, 2023). Mostrando eficiência para descrever reações com início mais rápido e desenvolvimento mais lento.

No modelo BMG, valores mais altos de $1/m$ indicam um decaimento inicial da concentração mais rápida. Comparando os processos Fenton e foto-Fenton, ao analisar os valores de $1/m$, não foram observadas grandes variações para o SMX, e para o TMP o valor de $1/m$ foi o mesmo nos dois processos. É importante pontuar que essa similaridade na velocidade inicial dos processos Fenton e foto-Fenton pode estar relacionada à contribuição da adsorção. No entanto, ao analisar a capacidade máxima de remoção ($1/b$) pelo modelo BMG, os valores de $1/b$ são mais altos no processo foto-Fenton do que no processo Fenton devido à presença de luz.

No geral, os resultados demonstram que ambos os processos exibiram uma rápida remoção inicial, conforme indicado por valores semelhantes de $1/m$. No entanto, somente no processo foto-Fenton, a remoção persistiu e foi completa após 20 minutos, o que indica a maior capacidade de remoção desse processo em comparação ao Fenton, com um maior valor de $1/b$. No processo Fenton, com menor valor de $1/b$, a porcentagem de remoção diminuiu ao longo do tempo, sem atingir a remoção completa ($C > \text{LD}$), como mostrado na Figura 3.8.

Capítulo 3

A diferença nos resultados entre os dois processos pode ser atribuída à influência da radiação. Conforme destacado por Bokare e Choi (2014), os catalisadores impregnados, predominantemente com Fe(III), demandam irradiação UV para potencializar a geração redutiva de $\equiv\text{Fe(II)}$. Embora a reação entre $\equiv\text{Fe(III)}$ e H_2O_2 ocorra, sua velocidade é mais baixa em comparação com a reação de Fenton (Fe(II) e H_2O_2), conforme evidenciado nas Equações 1 e 2, o que impacta a geração de radical $\text{HO}^\bullet$, comprometendo, assim, o processo de degradação dos compostos alvo.

À luz dos resultados obtidos por XPS, que revelam que a superfície do catalisador é predominantemente composta por Fe(III), torna-se claro que a presença de radiação pode exercer impacto direto no desempenho do sistema. Além disso, a presença de luz no processo contribui para a geração do radical $\text{HO}^\bullet$ por meio da peroxidação fotoassistida, que, como previamente demonstrado também desempenha um papel crucial na degradação dos antibióticos.

Para fins de comparação, a Tabela 3.4 resume as informações relevantes sobre o tipo de processo (Fenton e foto-Fenton), tipo de irradiação, tempo (min) e eficiência de remoção (%) para SMX e TMP por diferentes catalisadores relatados na literatura, juntamente com suas condições experimentais.

A eficiência do BCM em comparação com outros catalisadores na remoção de SMX e TMP da água, usando os processos Fenton ou foto-Fenton, foi avaliada. Os resultados apresentados na Tabela 3.4 mostram que o BCM é igual ou mais eficaz do que outros catalisadores relatados na literatura, especialmente quando consideramos o curto tempo de irradiação utilizado neste estudo. No entanto, a comparação dos resultados é dificultada em alguns casos devido às diferentes condições de trabalho adotadas nos diferentes estudos.

Para a remoção de SMX, o BCM atingiu uma eficiência de 100% com um curto tempo de irradiação de 20 minutos sob luz solar simulada em pH 8. Outros estudos também relataram remoção de SMX de até 100%, mas usando catalisadores em pH não ajustado (considerando que os estudos foram realizados em água ultrapura, o pH de trabalho é considerado ~ 5) ou em valores de pH baixos ($\text{pH} \leq 3$), exceto pelo trabalho de Gao *et al.* (2018), que utilizou CuFe_2O_4 em pH 6,7. No entanto, nesse estudo foi empregada uma concentração inicial do antibiótico não relevante

Capítulo 3

ambientalmente ($10000 \mu\text{g L}^{-1}$), uma alta concentração de H_2O_2 (10 mmol L^{-1}) e um tempo de irradiação mais longo, de 120 minutos.

Da mesma forma, para a remoção de TMP, o BCM também alcançou 100% de eficiência nas mesmas condições de pH 8,0, enquanto todos os estudos mencionados foram realizados em condições de matriz não relevantes (pH não ajustado ou $\text{pH} \leq 2,5$), relatando eficiências de remoção entre 58% e 100%. Assim, o BCM demonstrou alta eficiência a um pH 8, relativamente elevado. Com base nesses resultados, pode-se concluir que o BCM demonstrou desempenho eficaz na remoção de SMX e TMP em níveis de pH relevantes, sugerindo seu potencial para condições moderadamente alcalinas.

Capítulo 3

Tabela 3.4: Comparação de alguns materiais aplicados como catalisadores em processos foto-Fenton e Fenton para a remoção de SMX e TMP da água.

Antibiótico	Processo	Catalisador	Condições (concentração do antibiótico; dose do material; concentração de H ₂ O ₂ ; pH)	Irradiação	Tempo (min)	Eficiência (%)	Referência
SMX	foto-Fenton	NiFeO ₄	5000 µg L ⁻¹ ; 0,025 g L ⁻¹ ; 9,8 mmol L ⁻¹ ; pH sem ajuste	UV-A	120	100	Nawaz <i>et al.</i> (2020)
		NiFeO ₄	5000 µg L ⁻¹ ; 0,025 g L ⁻¹ ; 9,8 mmol L ⁻¹ ; pH sem ajuste	Visível	120	100	(Nawaz <i>et al.</i> (2020)
		CuFe ₂ O ₄	10000 µg L ⁻¹ ; 0,2 g L ⁻¹ ; 10 mmol L ⁻¹ ; pH 6,73	Visível	120	100	(Gao <i>et al.</i> (2018)
		PA-CNC	50000 µg L ⁻¹ ; 0,5 g L ⁻¹ ; 8,8 mmol L ⁻¹ ; pH 2,5	Visível	60	77,8	Singh <i>et al.</i> (2022)
		BCM	200 µg L ⁻¹ ; 0,25 g L ⁻¹ ; 5,0 mmol L ⁻¹ ; pH 8,0	Simulador solar	20	100	-
	Fenton	FeCl ₃ -AC	100000 µg L ⁻¹ ; 0,1 g L ⁻¹ ; 1,5 mmol L ⁻¹ ; pH 3,0	-	720	98,3	Zeng e Kan (2022)
		Fe@MesoC	20000 µg L ⁻¹ ; 0,2 g L ⁻¹ ; 3,0 mmol L ⁻¹ ; pH 4,0	-	120	100	Tang e Wang (2018)
		Carvão-Fe	20000 µg L ⁻¹ ; 0,5 g L ⁻¹ ; 2,5 mmol L ⁻¹ ; pH 3,0	-	120	98	Zárate-Guzmán <i>et al.</i> (2020)
		BCM	200 µg L ⁻¹ ; 0,25 g L ⁻¹ ; 5,0 mmol L ⁻¹ ; pH 8,0	-	20	88,5	-
TMP	foto-Fenton	Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	10000 µg L ⁻¹ ; -; 2,5 mmol L ⁻¹ ; pH 2,5	Simulador solar	240	66	Lima <i>et al.</i> (2017)
		[Cu _{0.5} Fe _{0.5}][Fe ₂]O ₄ - Argila	300 µg L ⁻¹ ; 0,5 g L ⁻¹ ; 10 mmol L ⁻¹ ; pH sem ajuste	Sol	180	100	de Jesus <i>et al.</i> (2022)
		BCM	200 µg L ⁻¹ ; 0,25 g L ⁻¹ ; 5,0 mmol L ⁻¹ ; pH 8,0	Simulador solar	20	100	-
	Fenton	[Fe][Fe ₂]O ₄ - Argila	300 µg L ⁻¹ ; 0,5 g L ⁻¹ ; 10 mmol L ⁻¹ ; pH sem ajuste	-	180	66	de Jesus <i>et al.</i> (2022)
		[Cu _{0.5} Fe _{0.5}][Fe ₂]O ₄ -Argila	300 µg L ⁻¹ ; 0,5 g L ⁻¹ ; 10 mmol L ⁻¹ ; pH sem ajuste	-	180	58	de Jesus <i>et al.</i> (2022)
		BCM	200 µg L ⁻¹ ; 0,25 g L ⁻¹ ; 5,0 mmol L ⁻¹ ; pH 8,0	-	20	85,7	-

3.4.2.3 Efeito da inibição do radical $\text{HO}^\bullet$

Buscando entender o mecanismo de remoção dos antibióticos aplicando o BCM, foram feitos experimentos com sequestrantes de radical $\text{HO}^\bullet$. Para tal foi usado o isopropanol que tem a capacidade de sequestrar os radicais $\text{HO}^\bullet$ em solução e o iodeto de potássio (KI), usado para sequestrar os radicais ligados à superfície do BCM.

Os resultados (Figura 3.10) mostraram que a remoção tanto do SMX quanto do TMP foi inibida na presença do isopropanol, diminuindo de 100% para 62% (SMX) e 44% (TMP). As porcentagens ficaram semelhantes às relativas a adsorção que foi de 68% para o SMX e 46% para o TMP. Isso indica que ao adicionar o isopropanol não ocorreu a degradação dos antibióticos por processo foto-Fenton, ocorreu apenas a remoção por adsorção. Dessa forma, os radicais $\text{HO}^\bullet$ em solução são parte essencial o mecanismo de degradação do SMX e TMP.

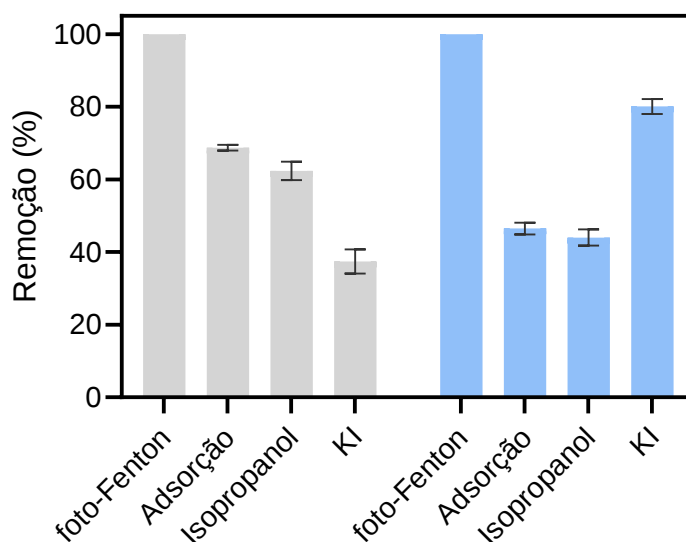


Figura 3.10: Remoção de SMX (■) e TMP (■) em 20 minutos por processo foto-Fenton, adsorção e foto-Fenton na presença dos inibidores de radical $\text{HO}^\bullet$. Condições: pH 8,0, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e TMP, 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de BCM e 10 mmol L^{-1} de isopropanol e KI.

Por outro lado, na presença de KI, a remoção do SMX foi muito mais afetada, diminuindo para 37%, do que a remoção do TMP que ficou em 80%. Estes resultados indicam que o mecanismo de remoção do SMX ocorre principalmente na superfície do BCM, enquanto o do TMP ocorre predominantemente em solução, influenciada pelo ataque dos $\text{HO}^\bullet$ gerados no meio. Isso é decorrente da maior adsorção do SMX no material em relação ao TMP.

De acordo com Wols e Hofman-Caris (2012), a constante de reação do TMP com o radical $\text{HO}^\bullet$ é de $6,30 \pm 0,85 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ enquanto a do SMX é de $5,82 \pm 1,99 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. A maior velocidade de reação do TMP com o radical $\text{HO}^\bullet$ pode favorecer a sua degradação por processo foto-Fenton enquanto a remoção do SMX pode ocorrer primeiro por adsorção.

Além disso, em um estudo recente, conduzido por Liu *et al.* (2023), foi proposto que, no contexto do processo de Fenton heterogêneo utilizando biocarvão contendo Fe como catalisador, tanto o SMX quanto o H_2O_2 inicialmente migram da solução para a superfície do catalisador. Após essa etapa, a remoção do antibiótico é resultado de uma complexa interação de processos. O SMX pode ser degradado parcialmente pelo Fenton heterogêneo, outra porção pode ser submetida ao processo homogêneo, e ainda outra parte pode ser removida exclusivamente por adsorção ou por meio da oxidação mediada por H_2O_2 .

Os dados obtidos neste trabalho com os inibidores revelam que ao contrário do SMX, o mecanismo de remoção do TMP utilizando o BCM ocorre principalmente pelo processo foto-Fenton. É importante ressaltar que essa observação não descarta a possível contribuição de outros processos na remoção do TMP. Apesar de não ser o processo principal na remoção de um composto, a adsorção pode servir como o primeiro passo, favorecendo a interação entre o antibiótico e a superfície do BCM e os íons ferro e o H_2O_2 , levando à produção de $\text{HO}^\bullet$ (Seidmohammadi *et al.*, 2021)

3.4.2.4 Estudo de reuso do BCM

A habilidade do catalisador para múltiplo reuso no processo indica seu potencial para aplicação em maior escala (Chai *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2012). A Figura 3.11 apresenta os resultados da reutilização do BCM em cinco ciclos sucessivos. Os resultados são apresentados em % de remoção total (processo foto-Fenton + adsorção) e a contribuição de cada um dos processos separadamente. Para isso, foram feitos experimentos de reuso do BCM em processo foto-Fenton e somente avaliando a adsorção com o material no escuro.

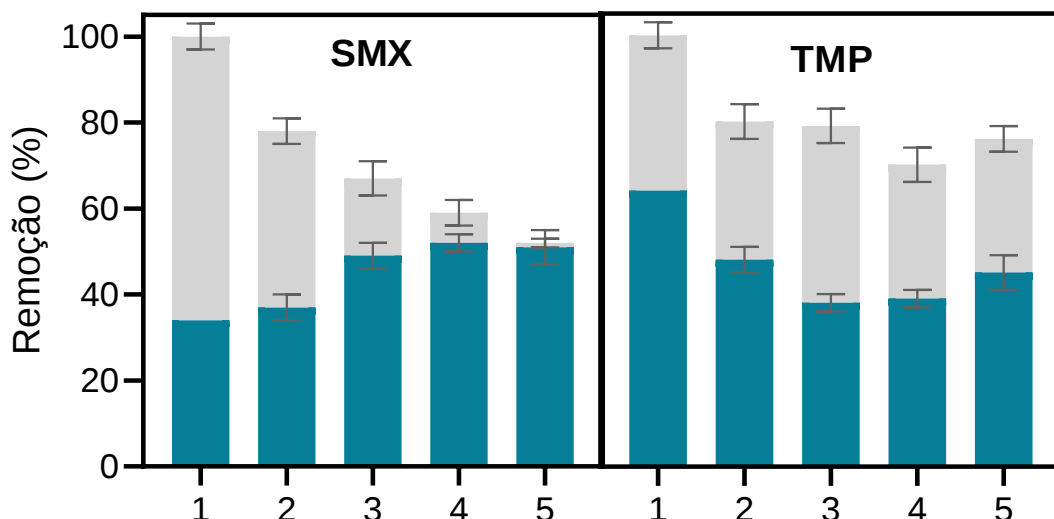


Figura 3.11: Testes de reutilização do BCM para a remoção simultânea de SMX e TMP pelos processos de foto-Fenton (■) e adsorção (■) ao longo de 5 ciclos. Condições: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e TMP, 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , 0,25 g L^{-1} de BCM e pH 8,0.

Nota-se que após cada ciclo de aplicação, a atividade do BCM diminuiu, e após cinco ciclos, a eficiência do catalisador para remoção de SMX declinou gradualmente de 100% (ciclo 1) para $52 \pm 4\%$ (ciclo 5). Por outro lado, para o TMP, a remoção foi constante após o segundo ciclo, diminuindo apenas 4% entre o ciclo 2 e o 5.

Levando em consideração a adsorção, a diminuição gradual na remoção de SMX após cinco ciclos de reutilização do BCM pode estar relacionada à saturação na capacidade adsorvente do catalisador. Isso poderia levar a uma redução na disponibilidade de sítios ativos na superfície do BCM para a adsorção de SMX (Forouzesh *et al.*, 2019; Ma *et al.*, 2021; Oladipo *et al.*, 2019). Como evidenciado, a adsorção foi o principal processo de remoção para o SMX durante o primeiro ciclo de reutilização. No entanto, a contribuição da adsorção diminuiu gradativamente ao longo dos ciclos subsequentes e do terceiro ao último ciclo, o processo foto-Fenton tornou-se o principal mecanismo de remoção. Se a eficiência do BCM for avaliada apenas considerando sua atividade catalítica, vale ressaltar que não foi observada perda no desempenho catalítico apontando para uma regeneração da superfície do catalisador a cada adição de H_2O_2 .

Para o TMP, a contribuição dos processos de adsorção e foto-Fenton foi semelhante durante os ciclos de reutilização. Ambos os processos influenciaram a remoção total desse antibiótico, alcançando uma estabilidade a partir do 2º ciclo. Este

resultado reflete uma coerência com observações anteriores, uma vez que, conforme discutido anteriormente, a remoção do SMX, seja por adsorção ou foto-Fenton, acontece principalmente na superfície do BCM, enquanto a remoção do TMP ocorre tanto na superfície quanto em solução. Esses diferentes mecanismos de remoção dos dois antibióticos refletem nas diferenças de remoção entre os ciclos de reuso.

3.4.2.5 *Aplicação do BCM em água superficial utilizando sistema de reator de fluxo sob radiação solar*

Os resultados de remoção por processo foto-Fenton em sistema de reator de fluxo, revelaram que é possível a aplicação do BCM para remoção dos antibióticos SMX e TMP em sistema mais complexo e em maior escala (Figura 3.12). Assim como nos experimentos em sistema de bancada, a adsorção contribuiu no processo, porém atingiu um equilíbrio após os primeiros 30 min e se manteve constante durante todo o experimento.

É importante notar que nessa matriz a adsorção do SMX foi menor, cerca de 20% após 20 min, do que em água ultrapura que foi de 62% em 20 min. Essa mudança de comportamento pode estar relacionada à composição mais complexa da água de rio. Os componentes da matriz podem aumentar o efeito de competição e diminuir a adsorção dos compostos. Já foi mostrado que a presença de íons, como por exemplo SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , podem diminuir a adsorção do SMX (Li, Y. *et al.*, 2022). Além disso, somado ao efeito que os componentes da matriz podem causar na adsorção dos antibióticos, é importante pontuar que o sistema é totalmente diferente do estudado anteriormente, o que pode interferir na maneira como os compostos entram em contato com o BCM e impactar no processo de adsorção.

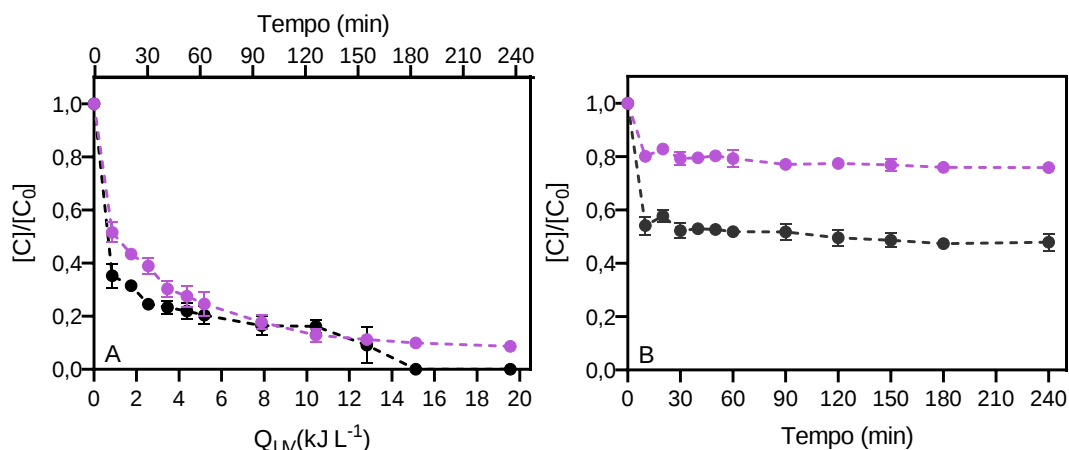


Figura 3.12: Decaimento a concentração dos antibióticos SMX (-●-) e TMP (-●-) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de água tratada durante processo foto-Fenton (A) e em função do tempo durante controle de adsorção no escuro (B). Condições: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de SMX e TMP, 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , 0,25 g L^{-1} de BCM e pH 8,0.

Em relação aos resultados de remoção por processo foto-Fenton é possível observar que o tratamento foi eficiente mesmo na matriz mais complexa, alcançando porcentagens de remoção superiores a 80% para o SMX e de 100% para o TMP, após 15,1 kJ L^{-1} de Q_{UV} que foram obtidos após 180 min de exposição à radiação solar.

Em trabalho anterior, Dias *et al.* (2014) avaliaram a degradação de SMX e TMP por processo foto-Fenton homogêneo em reator de coletor parabólico composto (CPC). Os dois antibióticos foram 100% degradados com Q_{UV} abaixo de 1 kJ L^{-1} , porém esses resultados só foram obtidos em água ultrapura, em pH 2,8 e com uma concentração de 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} . Neste trabalho, com um Q_{UV} de 1,7 kJ L^{-1} a porcentagem de remoção de SMX e TMP é de apenas 57% e 69%, respectivamente. Entretanto essas porcentagens foram obtidas em amostras de água superficial, matriz mais complexa, sem necessidade de ajuste de pH e aplicando um catalisador que não lixivia Fe para a solução, de fácil separação ao final do processo e que pode ser reutilizado.

3.4.2.6 Produtos de degradação

Para identificar os produtos de degradação de SMX e TMP resultantes do processo de foto-Fenton, os espectros de massas (MS) das amostras obtidas após o processo de foto-Fenton foram comparados com os espectros das soluções padrão de SMX e TMP antes do processo. Os íons moleculares $[M + H]^+$ dos possíveis

produtos foram selecionados e, com base nos padrões de fragmentação observados nos espectros MS² (APÊNDICE D), foram feitas atribuições das fórmulas moleculares e estruturas dos produtos. Essa análise permitiu a identificação de produtos específicos formados durante o processo de foto-Fenton e forneceu informações importantes sobre o mecanismo de degradação dos antibióticos SMX e TMP.

Cinco produtos de degradação do SMX foram identificados, potencialmente resultantes de vias de reações distintas (Figura 3.13).

A via I descreve a substituição eletrofílica do grupo HO• nos anéis aromático e isoxazol, resultando no SMX2 (*m/z* 270), o que está de acordo com estudos anteriores (Gao *et al.*, 2020; Huang; Yang, 2021; Wang *et al.*, 2011, 2022). O produto SMX2 também foi encontrado durante a fotólise do SMX com mostrado na Seção 1.4.5. Durante a fotodegradação de SMX, também foi observado um rearranjo do anel isoxazol (via II), resultando no SMX6 (*m/z* 254), um fotoisômero bem conhecido. Este fotoproduto já havia sido detectado como resultado da fotólise direta de SMX, neste estudo (Seção 1.4.5) e em trabalho anterior (Trovó *et al.*, 2009), indicando que a fotólise de SMX também ocorre durante o processo de foto-Fenton.

A via III envolve a hidroxilação do anel isoxazol. Esta é uma reação altamente suscetível a ataques de radicais, como afirmado por Li *et al.* (2023) e Tang *et al.* (2023), levando à formação de SMX7 (*m/z* 288).

Como descrito por Wang *et al.* (2022), a via IV demonstra uma oxidação seletiva do grupo amino no anel benzênico, proporcionando a formação do SMX8 (*m/z* 268). Outra rota (V) envolve a substituição do grupo amino por meio do ataque do radical HO• no anel de anilina (Wang *et al.*, 2011). Isso leva à liberação de NH₄⁺ e à formação do composto SMX9 (*m/z* 271).

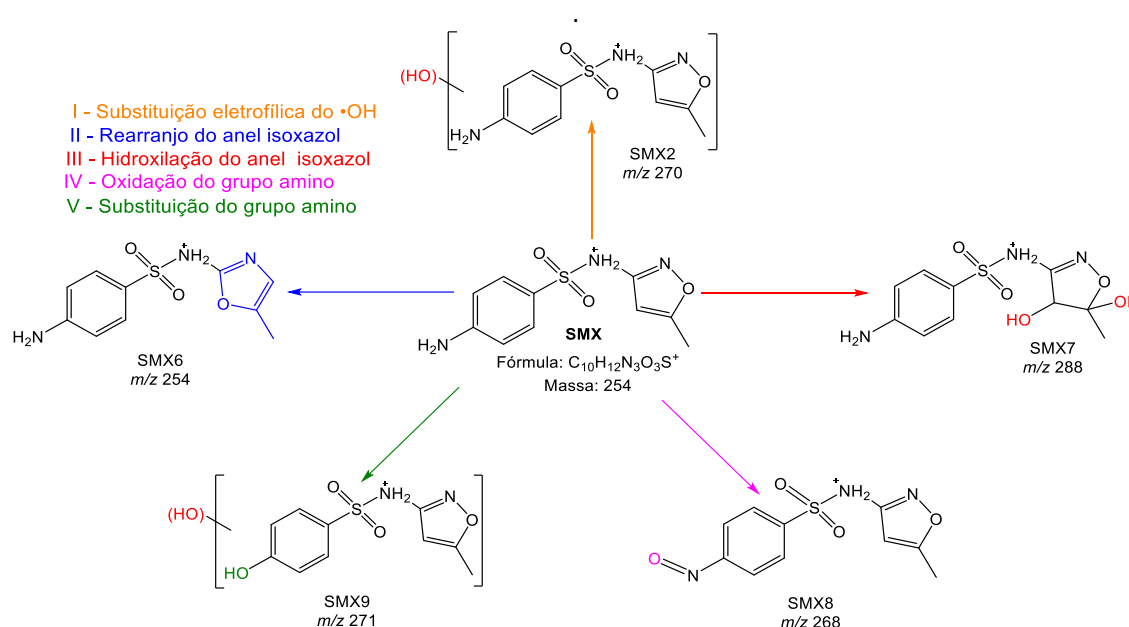


Figura 3.13: Vias de degradação propostas de SMX por meio do processo de foto-Fenton usando BCM como catalisador. Condições: 10 mg L⁻¹ de SMX, 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂, 0,25 g L⁻¹ de BCM e pH 8,0.

Para TMP, treze produtos de degradação foram identificados, formados por meio de vias de reação distintas (Figura 3.14). A via I envolve a hidroxilação da molécula, extensamente discutida em estudos anteriores como a rota predominante de transformação devido à não seletividade do radical HO $\bullet$, que pode atacar qualquer anel ou ponte de metileno no TMP. Os produtos de hidroxilação do TMP incluem TMP1 (m/z 307) e TMP3 (m/z 323), também gerados durante a fotólise dos antibióticos (Capítulo 1, Seção 1.4.5), juntamente com seus respectivos isômeros posicionais, TMP9 e TMP4, diferindo na posição do ataque do HO $\bullet$, assim como TMP2 (m/z 339) e TMP10 (m/z 355) (Cai; Hu, 2017; Psutka *et al.*, 2018; Sirtori *et al.*, 2010; Wang; Wang, 2018; Zhang *et al.*, 2020).

A via II mostra os resultados da desmetilação, tanto da molécula inicial de TMP, resultando no TMP11 (m/z 277), quanto de alguns dos produtos hidroxilados anteriormente mencionados, levando ao TMP8 (m/z 309) que também foi detectado nos experimentos de fotólise solar do TMP (Seção 1.4.5), TMP12 (m/z 311) e TMP13 (m/z 341), em concordância com trabalhos anteriores (Sirtori *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2020).

Na via III, é observada a formação de TMP14 (m/z 341), originado da carbonilação do anel de pirimidina do TMP, seguida de hidroxilação, como demonstrado por Zhang *et al.* (2020). O produto TMP13 é um isômero do TMP14, e a

hidroxilação desses dois isômeros gera os produtos TMP15a e TMP15b (m/z 357), respectivamente. Neste estudo, apenas um produto com m/z 357 foi encontrado, e a determinação definitiva de sua estrutura mais adequada não foi possível, portanto, foi representado nas duas rotas de formação plausíveis.

Por último, a via IV resulta no único produto derivado da clivagem da molécula, ocorrendo na ponte de metileno do TMP, denominado TMP16 (m/z 197). Esse produto foi inicialmente identificado por Sirtori *et al.* (2010), durante um estudo que investigava os produtos gerados a partir da fotólise direta do TMP em água superficial.

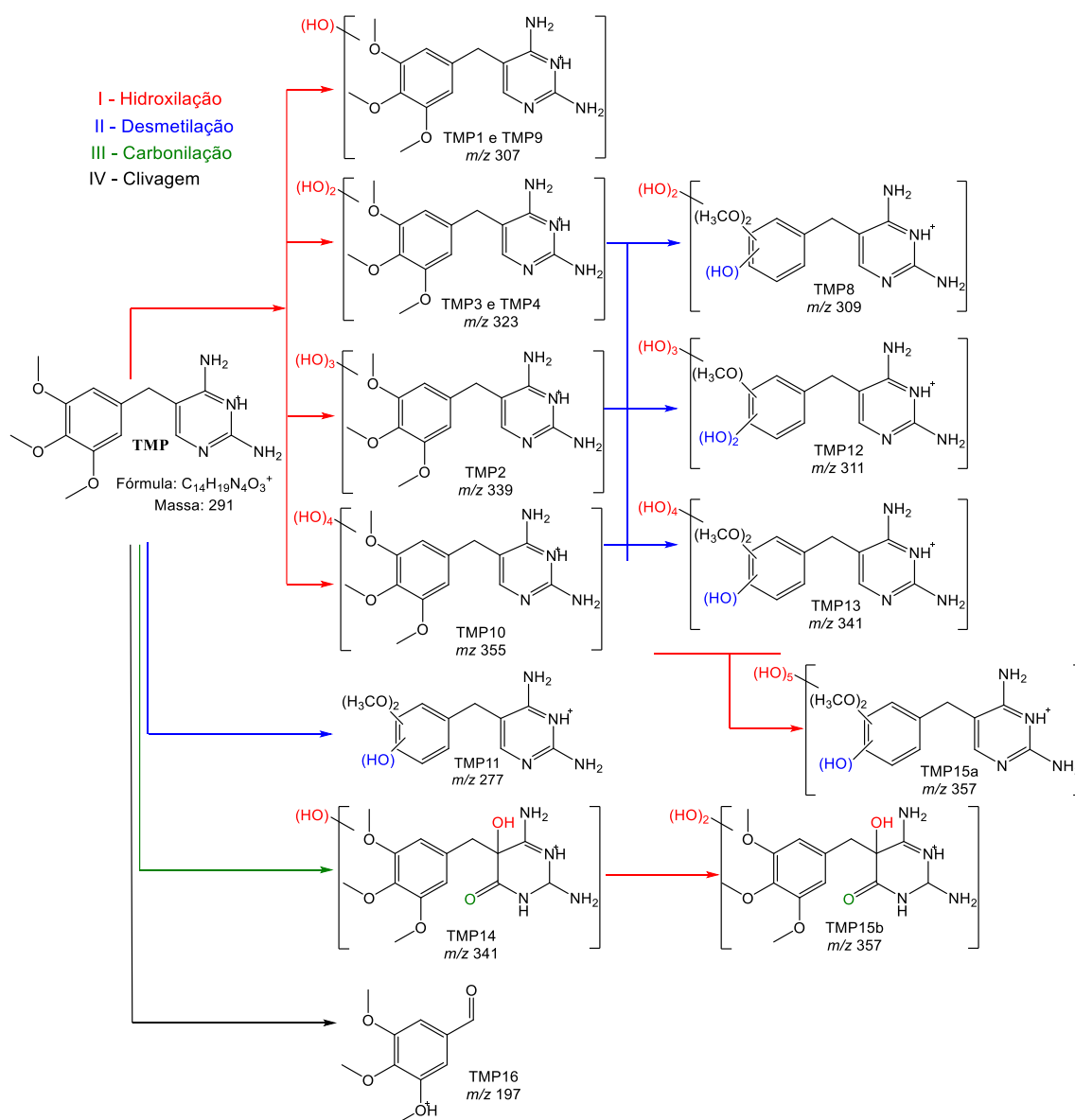


Figura 3.14: Vias de degradação propostas de TMP por meio do processo de foto-Fenton usando BCM como catalisador. Condições: 10 mg L⁻¹ de TMP, 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂, 0,25 g L⁻¹ de BCM e pH 8,0.

Além de fornecer informações sobre a via de degradação dos compostos SMX e TMP, com a análise dos produtos de degradação foi possível observar a eficiência do BCM na remoção desses antibióticos e de seus produtos de degradação. Os cromatogramas e espectros apresentados no APÊNDICE D, que retratam os perfis de antibióticos antes e depois do processo foto-Fenton com BCM, mostraram que após 120 minutos de reação, nenhum pico foi detectado para ambos os antibióticos originais e seus produtos de degradação. Essa ausência de picos confirma a remoção completa dos antibióticos e seus intermediários, o que indica a eficiência do catalisador.

3.5 CONCLUSÃO

Neste capítulo foi mostrada a eficiência do BCM, sintetizado em um processo de uma etapa, na remoção dos antibióticos SMX e TMP em água. A remoção dos antibióticos foi realizada em apenas 20 minutos, em água ultrapura, em condições de pH próximo ao neutro. Os processos de adsorção, a peroxidação fotoassistida e os processos de Fenton e foto-Fenton contribuíram significativamente para essa remoção, atuando simultaneamente. A remoção do SMX foi mais influenciada pela adsorção do que a remoção do TMP. Resultados com os inibidores de $\text{HO}^\bullet$, mostraram que o TMP é degradado principalmente por $\text{HO}^\bullet$ em solução, enquanto o SMX é mais degradado pelos radicais presentes na superfície do material, o que está de acordo com a maior adsorção do SMX observada. As reações de Fenton e foto-Fenton seguiram o modelo cinético BMG, sendo o processo foto-Fenton o responsável pela remoção total dos antibióticos (Concentração < LD). O BCM se mostrou promissor para tratamento de águas superficiais contaminadas com os antibióticos, visto que ao aplicar o catalisador em água de rio e reator de fluxo sob radiação solar, foi possível remover mais de 80% do SMX e 100% do TMP. A identificação de produtos de degradação forneceu evidências que apoiam a ideia de que durante a remoção dos antibióticos aplicando BCM não ocorre apenas a adsorção, mas também a degradação dos dois compostos por diferentes vias como a hidroxilação, oxidação e carbonilação.

CONCLUSÃO GERAL

O estudo abordou a fotólise solar de dois antibióticos, SMX e TMP, e estratégias de remoção, incluindo o uso dos catalisadores OFSA e BCM em processo foto-Fenton.

Nos estudos de fotólise foi possível observar que os dois antibióticos possuem comportamentos diferentes, sendo o SMX mais suscetível à fotólise direta enquanto a fotólise do TMP ocorre por via indireta. Apesar da ocorrência da fotólise dos dois antibióticos, esse processo é muito lento em LS. Assim, considerando o tempo de residência dos antibióticos na ETE, ficou evidente que o período de exposição à radiação solar nessas estações não é suficiente para alcançar nem mesmo uma fotodegradação de 50% para qualquer um dos antibióticos estudados. Além disso, a análise dos produtos de degradação mostrou a formação de vários fotoprodutos resultados da fotólise do SMX e do TMP, porém esses fotoprodutos permaneceram em solução mesmo após 94 h de exposição à radiação solar.

Enquanto a fotólise solar mostrou eficiência limitada devido ao longo tempo de exposição necessário para a remoção dos antibióticos e seus fotoprodutos das amostras de LS da ETE, as abordagens com os catalisadores em processo foto-Fenton revelaram-se promissoras, atingindo 100% de degradação/remoção para ambos os antibióticos após 20 min, aplicando o BCM em água ultrapura pH 8 e após 180 min aplicando o OFSA em água ultrapura pH 3 e 5. O que indica um ganho de tempo considerável para a remoção desses compostos de matrizes aquáticas, aplicando o processo complementar foto-Fenton.

A partir dos resultados de caracterização, pelas técnicas de DRX, FRX, MEV e XPS, foi possível verificar a presença do Fe na superfície do OFSA, na forma do óxido de ferro hematita. A otimização de parâmetros no processo foto-Fenton com OFSA destacou sua eficiência em diferentes valores de pH em água ultrapura. Embora a degradação total dos antibióticos só ter sido possível em pH 3 e 5, foi possível obter porcentagens de degradação acima de 90% para SMX e TMP em pH 7. Apesar do desprendimento do óxido de ferro da superfície do catalisador, conforme indicado pelas análises de MEV e XPS das amostras do OFSA após uso em processo foto-Fenton, bem como de ferro solúvel abaixo do LD do método, o catalisador

demonstrou manter sua atividade ao longo de cinco ciclos de reuso. Além disso, o material apresentou resultados promissores para aplicação em efluentes de ETE, evidenciados por uma taxa de degradação superior a 90% para o SMX e de 100% para o TMP nesta matriz, em pH 3 e sob exposição à radiação solar.

Para o BCM, as caracterizações por DRX, XPS mostraram que óxido de ferro magnético suportado na superfície do biocarvão foi a maghemita e não a magnetita, devido à ausência de Fe(II) na superfície do material. O catalisador sintetizado de forma simplificada, apresentou alta eficiência na remoção dos antibióticos tanto em água ultrapura como em água superficial, ressaltando sua viabilidade em pH próximo ao neutro (pH 8), sob radiação solar simulada. A remoção dos antibióticos aplicando BCM como catalisador envolveu uma combinação de processos que ocorrem simultaneamente, incluindo o Fenton, foto-Fenton e adsorção. Apesar da grande contribuição da adsorção na remoção dos antibióticos, a identificação dos produtos de degradação confirmou que ocorre a degradação do SMX e TMP e os produtos são gerados por diferentes mecanismos de reação.

A comparação entre os catalisadores OFSA e BCM revela diferenças e semelhanças em relação à sua eficiência e aplicabilidade no tratamento de matrizes aquáticas contaminadas por antibióticos. Apesar de ambos os catalisadores apresentem eficiência na remoção de antibióticos em água ultrapura, com o BCM a remoção do SMX e TMP foi completa em apenas 20 min, enquanto com o OFSA foram necessários 180 min para obter o mesmo resultado. É importante pontuar que, a remoção de antibióticos aplicando o BCM como catalisador é um processo complexo e possui grande influência da adsorção dos antibióticos no biocarvão. Já a remoção dos antibióticos aplicando o OFSA foi principalmente resultado da degradação por processo foto-Fenton.

Todos os resultados do BCM foram obtidos em pH 8, valor mais alto do que o aplicado na maioria dos estudos de Fenton e foto-Fenton e o catalisador foi eficiente mesmo em água de rio. Já o OFSA apesar de eficiente em água ultrapura em pH 3, 5 e 7 ao ser aplicado em efluente de ETE foi eficiente somente em pH 3 nessa matriz. Entretanto, são necessários estudos complementares aplicando o BCM em efluente de ETE para melhor comparar a eficiência dos catalisadores na mesma matriz.

Em relação à estabilidade dos catalisadores, apesar do desprendimento de óxido de ferro da superfície do OFSA, o catalisador manteve sua atividade catalítica ao longo de múltiplos ciclos de reuso. O BCM por sua vez não mostrou perda de óxido de ferro da sua superfície, porém a diminuição da contribuição da adsorção, principalmente na remoção do SMX, impactou negativamente sua eficiência durante os ciclos de reuso.

A escolha entre esses catalisadores dependerá das necessidades específicas do processo, levando em consideração fatores como custo, disponibilidade de materiais e condições operacionais.

PERSPECTIVAS

Apesar da eficiência demonstrada do OFSA e do BCM, usados como catalisadores no processo foto-Fenton para degradar os antibióticos SMX e TMP, esta pesquisa destaca a necessidade de investigações adicionais. São necessários estudos complementares que considerem as particularidades e restrições de cada catalisador, visando uma implementação eficiente desses materiais e do processo foto-Fenton em situações reais, fora da escala de laboratório. Dessa forma são perspectivas de trabalhos futuros:

- Avaliar a aplicação do OFSA em reatores de larga escala, permitindo avaliar sua eficiência na degradação dos antibióticos em volumes significativos de efluente. Isso proporcionará uma compreensão mais abrangente de sua viabilidade em ambientes mais próximos das condições reais de uso.
- Avaliar a estabilidade e eficiência do BCM em diferentes valores de pH, buscando entender o comportamento do material em diferentes condições de trabalho, além de otimizar a concentração de peróxido de hidrogênio, visto que esse estudo não foi realizado.
- Desenvolver um estudo mais aprofundado sobre a adsorção dos antibióticos e seus produtos de degradação no BCM buscando avaliar se ocorre a degradação completa dos compostos que ficaram retidos no catalisador.
- Aplicar o BCM em efluente de ETE visando avaliar sua eficiência nessa matriz mais complexa e comparar seus resultados com os obtidos com o OFSA.

REFERÊNCIAS

- AFONSO-OLIVARES, C.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. Occurrence and environmental impact of pharmaceutical residues from conventional and natural wastewater treatment plants in Gran Canaria (Spain). **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 599–600, p. 934–943, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.058>.
- AHMAD, A.; PRIYADARSHINI, M.; YADAV, S.; GHANGREKAR, M. M.; SURAMPALLI, R. Y. The potential of biochar-based catalysts in advanced treatment technologies for efficacious removal of persistent organic pollutants from wastewater: A review. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 187, p. 470–496, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.09.024>.
- AL AUKIDY, M.; VERLICCHI, P.; JELIC, A.; PETROVIC, M.; BARCELÒ, D. Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 438, p. 15–25, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.061>.
- ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Atlas esgotos: atualização da base de dados de estações de tratamento de esgotos. **Journal of Chemical Information and Modeling**, [s. l.], v. 53, n. 9, p. 44, 2020.
- ANVISA. **Anuários Estatístico do Mercado Farmacêutico 2022**. [S. l.: s. n.], 2022.
- ANVISA. Resolução RDC no 166, de 24 de julho de 2017. **Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências**, [s. l.], v. 2017, p. 87, 2017.
- APHA. **Standard Methodos for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington DC: American Public Health Association, 2017. 2017. DOI: http://edgeanalytical.com/wp-content/uploads/Micro_SM9222.pdf.
- 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. Presence of antibiotic resistance genes and its association with antibiotic occurrence in Dilúvio River in southern Brazil. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 738, p. 139781, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139781>.
- ARSLAN-ALATON, I. Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 82, n. 2, p. 145–154, 2007.
- ASGHAR, A.; LUTZE, H. V.; TUERK, J.; SCHMIDT, T. C. Influence of water matrix on the degradation of organic micropollutants by ozone based processes: A review on oxidant scavenging mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 429, n. January, p. 128189, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128189>.
- AZANU, D.; STYRISHAVE, B.; DARKO, G.; WEISSER, J. J.; ABAIDOO, R. C.

Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 622–623, p. 293–305, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.287>.

BABALAR, M.; SIDDIQUA, S.; SAKR, M. A. A novel polymer coated magnetic activated biochar-zeolite composite for adsorption of polystyrene microplastics: Synthesis, characterization, adsorption and regeneration performance. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 331, n. October 2023, p. 125582, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125582>.

BADMUS, K. O.; TIJANI, J. O.; MASSIMA, E.; PETRIK, L. Treatment of persistent organic pollutants in wastewater using hydrodynamic cavitation in synergy with advanced oxidation process. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 8, p. 7299–7314, 2018.

BAEZA, C.; KNAPPE, D. R. U. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes. **Water Research**, [s. l.], v. 45, n. 15, p. 4531–4543, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.039>.

BARRETOA, J. C. G.; TITAA, D. L.; ORLANDIA, M. O. Development of an automated method to perform a quantitative study of particle size distribution and the effect of a conductive layer in scanning electron microscopy. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 42, n. 4, p. 447–452, 2019.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY, F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 148, n. 1–2, p. 98–102, 2007.

BEHROUZEH, M.; ABBASI, M.; OSFOURI, S.; DIANAT, M. J. Treatment of DMSO and DMAC wastewaters of various industries by employing Fenton process: Process performance and kinetics study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 103597, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103597>.

BENJAMIN, M. M.; SLETTEN, R. S.; BAILEY, R. P.; BENNETT, T. Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. **Water Research**, [s. l.], v. 30, n. 11, p. 2609–2620, 1996.

BIANCO, K.; DE FARIAS, B. O.; GONÇALVES-BRITO, A. S.; ALVES DO NASCIMENTO, A. P.; MAGALDI, M.; MONTENEGRO, K.; FLORES, C.; OLIVEIRA, S.; MONTEIRO, M. A.; SPISSO, B. F.; PEREIRA, M. U.; FERREIRA, R. G.; ALBANO, R. M.; CARDOSO, A. M.; CLEMENTINO, M. M. Mobile resistome of microbial communities and antimicrobial residues from drinking water supply systems in Rio de Janeiro, Brazil. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 1–11, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-21040-7>.

BÖGER, B.; SUREK, M.; VILHENA, R. de O.; FACHI, M. M.; JUNKERT, A. M.; SANTOS, J. M.; DOMINGOS, E. L.; COBRE, A. de F.; MOMADE, D. R.; PONTAROLO, R. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in subtropical urban rivers in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 402, n. June 2020, p. 123448, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123448>.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 275, p. 121–135, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.

BOKHARY, A.; TIKKA, A.; LEITCH, M.; LIAO, B. Membrane fouling prevention and control strategies in pulp and paper industry applications: A review. **Journal of Membrane Science and Research**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 181–197, 2018.

BONVIN, F.; OMLIN, J.; RUTLER, R.; SCHWEIZER, W. B.; ALAIMO, P. J.; STRATHMANN, T. J.; MCNEILL, K.; KOHN, T. Direct photolysis of human metabolites of the antibiotic sulfamethoxazole: Evidence for abiotic back-transformation. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 47, n. 13, p. 6746–6755, 2013.

BOREEN, A. L.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. Photochemical fate of sulfa drugs in then aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 38, n. 14, p. 3933–3940, 2004.

CAI, Q.; HU, J. Decomposition of sulfamethoxazole and trimethoprim by continuous UVA/LED/TiO₂ photocatalysis: Decomposition pathways, residual antibacterial activity and toxicity. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 323, p. 527–536, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.006>.

CARON, F.; WEHRLE, V.; ETIENNE, M. Triméthoprim: un antibiotique en voie de réhabilitation en France. **Medecine et Maladies Infectieuses**, [s. l.], v. 47, n. 4, p. 253–260, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.medmal.2016.12.001>.

CHAI, F.; LI, K.; SONG, C.; GUO, X. Synthesis of magnetic porous Fe₃O₄/C/Cu₂O composite as an excellent photo-Fenton catalyst under neutral condition. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 475, p. 119–125, 2016.

CHENG, X.; LIANG, L.; YE, J.; LI, N.; YAN, B.; CHEN, G. Influence and mechanism of water matrices on H₂O₂-based Fenton-like oxidation processes: A review. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 888, n. April, p. 164086, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164086>.

CHON, K.; MO KIM, Y.; BAE, S. Advances in Fe-modified lignocellulosic biochar: Impact of iron species and characteristics on wastewater treatment. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 395, n. August 2023, p. 130332, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130332>.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. Qualidade de medições em química analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, [s. l.], v. 24, n. 3, p. 374–380, 2001.

COLLADO, N.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; GROS, M.; RUBIROLA, A.; BARCELÓ, D.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I.; BUTTIGLIERI, G. Pharmaceuticals occurrence in a WWTP with significant industrial contribution and its input into the river system. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 185, p. 202–212, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.040>.

CONAMA. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Resolução CONAMA nº. 420, de 28 de dezembro de 2009. **Diário Oficial da União**, [s. l.], p. 01–20, 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>.

CONRADIE, M. M.; CONRADIE, J.; ERASMUS, E. Immobilisation of iron tris(β -diketonates) on a two-dimensional flat amine functionalised silicon wafer: A catalytic study of the formation of urethane, from ethanol and a diisocyanate derivative. **Polyhedron**, [s. l.], v. 79, p. 52–59, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2014.04.054>.

DAAE. **Esgoto**. [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: <https://daae.raraquara.com.br/esgoto/>. Acesso em: 18 nov. 2023.

DE ILURDOZ, M. S.; SADHWANI, J. J.; REBOSO, J. V. Antibiotic removal processes from water & wastewater for the protection of the aquatic environment - a review. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 45, p. 102474, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102474>.

DE JESUS, J. H. F.; LIMA, K. V. L.; HAMMER, P.; NOGUEIRA, R. F. P. Wastewater sludge recycling: An efficient catalyst for photo-Fenton degradation of antibiotics and effluent disinfection. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 467, n. February, p. 143380, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143380>.

DE JESUS, J. H. F.; LIMA, K. V. L.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Copper-containing magnetite supported on natural clay as a catalyst for heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics in WWTP effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 107765, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107765>.

DIAS, I. N.; SOUZA, B. S.; PEREIRA, J. H. O. S.; MOREIRA, F. C.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 247, p. 302–313, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.020>.

DU, A.; FU, H.; WANG, P.; WANG, C. C. Enhanced photo-Fenton activity and stability for sulfamethoxazole degradation by FeS₂@TiO₂ heterojunction derived from MIL-125. **Chemosphere**, [s. l.], v. 322, n. December 2022, p. 138221, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138221>.

EMÍDIO, E. S.; HAMMER, P.; NOGUEIRA, R. F. P. Simultaneous degradation of the anticancer drugs 5-fluorouracil and cyclophosphamide using a heterogeneous photo-Fenton process based on copper-containing magnetites (Fe₃-xCu_xO₄). **Chemosphere**, [s. l.], v. 241, 2020.

FEKADU, S.; ALEMAYEHU, E.; DEWIL, R.; VAN DER BRUGGEN, B. Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 654, p. 324–337, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.072>.

FISCH, K.; WANIEK, J. J.; SCHULZ-BULL, D. E. Occurrence of pharmaceuticals and UV-filters in riverine run-offs and waters of the German Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 124, n. 1, p. 388–399, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.057>.

FOROUZESH, M.; EBADI, A.; AGHAEINEJAD-MEYBODI, A. Degradation of metronidazole antibiotic in aqueous medium using activated carbon as a persulfate activator. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 210, n. July 2018, p. 145–151, 2019.

GAO, L.; MAO, Q.; LUO, S.; CAO, L.; XIE, X.; YANG, Y.; DENG, Y.; WEI, Z. Experimental and theoretical insights into kinetics and mechanisms of hydroxyl and sulfate radicals-mediated degradation of sulfamethoxazole: Similarities and differences. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 259, p. 113795, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113795>.

GAO, J.; WU, S.; HAN, Y.; TAN, F.; SHI, Y.; LIU, M.; LI, X. 3D mesoporous CuFe₂O₄ as a catalyst for photo-Fenton removal of sulfonamide antibiotics at near neutral pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 524, p. 409–416, 2018.

GAO, H.; ZHAO, F.; LI, R.; JIN, S.; ZHANG, H.; ZHANG, K.; LI, S.; SHU, Q.; NA, G. Occurrence and distribution of antibiotics and antibiotic resistance genes in water of Liaohe River Basin, China. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 108297, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108297>.

GARCÍA, B. E.; RIVAS, G.; ARZATE, S.; PÉREZ, J. A. S. Wild bacteria inactivation in WWTP secondary effluents by solar photo-Fenton at neutral pH in raceway pond reactors. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 313, n. October 2017, p. 72–78, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.031>.

GIANNAKIS, S.; POLO LÓPEZ, M. I.; SPUHLER, D.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, P.; PULGARIN, C. Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—Part 1: A review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 199, p. 199–223, 2016.

GMUREK, M.; HORN, H.; MAJEWSKY, M. Phototransformation of sulfamethoxazole under simulated sunlight: Transformation products and their antibacterial activity toward *Vibrio fischeri*. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 538, p. 58–63, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.014>.

GOMES, M. P.; BRITO, J. C. M.; VIEIRA, F.; KITAMURA, R. S. A.; JUNEAU, P. Emerging Contaminants in Streams of Doce River Watershed, Minas Gerais, Brazil. **Frontiers in Environmental Science**, [s. l.], v. 9, n. January, p. 1–11, 2022.

GRACIA-LOR, E.; SANCHO, J. V.; HERNÁNDEZ, F. Multi-class determination of around 50 pharmaceuticals, including 26 antibiotics, in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1218, n. 16, p. 2264–2275, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2011.02.026>.

GRENNI, P.; ANCONA, V.; BARRA CARACCILO, A. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 136, p. 25–39, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.02.006>.

GRUCHLIK, Y.; LINGE, K.; JOLL, C. Removal of organic micropollutants in waste stabilisation ponds: A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 206, p. 202–214, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.020>.

GUO, Z.; KODIKARA, D.; ALBI, L. S.; HATANO, Y.; CHEN, G.; YOSHIMURA, C.; WANG, J. Photodegradation of Organic Micropollutants in Aquatic Environment: Importance, Factors and Processes. **Water Research**, [s. l.], p. 118236, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118236>.

GUO, J.; LI, J.; CHEN, H.; BOND, P. L.; YUAN, Z. Metagenomic analysis reveals wastewater treatment plants as hotspots of antibiotic resistance genes and mobile genetic elements. **Water Research**, [s. l.], v. 123, p. 468–478, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.002>.

GUPTA, A. D.; SINGH, H.; VARJANI, S.; AWASTHI, M. K.; GIRI, B. S.; PANDEY, A. A critical review on biochar-based catalysts for the abatement of toxic pollutants from water via advanced oxidation processes (AOPs). **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 849, n. June, p. 157831, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157831>.

HE, Z.; XU, X.; WANG, B.; LU, Z.; SHI, D.; WU, W. Evaluation of iron-loaded granular activated carbon used as heterogeneous fenton catalyst for degradation of tetracycline. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 322, n. August, p. 116077, 2022.

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences (China)**, [s. l.], v. 39, p. 97–109, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>.

HERNÁNDEZ, F.; CALISTO-ULLOA, N.; GÓMEZ-FUENTES, C.; GÓMEZ, M.; FERRER, J.; GONZÁLEZ-ROCHA, G.; BELLO-TOLEDO, H.; BOTERO-COY, A. M.; BOIX, C.; IBÁÑEZ, M.; MONTORY, M. Occurrence of antibiotics and bacterial resistance in wastewater and sea water from the Antarctic. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 363, n. July 2018, p. 447–456, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.027>.

HO, L.; GOETHALS, P. L. M. Municipal wastewater treatment with pond technology: Historical review and future outlook. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 148, n. February, p. 105791, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.105791>.

HUANG, Y.; YANG, J. Degradation of sulfamethoxazole by the heterogeneous Fenton-like reaction between gallic acid and ferrihydrite. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 226, p. 112847, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112847>.

IBRAHIM, M. A.; JAAFAR, M. Z.; YUSOF, M. A. M.; SHYE, C. A.; IDRIS, A. K. Influence

of size and surface charge on the adsorption behaviour of silicon dioxide nanoparticles on sand particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 674, n. June, p. 131943, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131943>.

JARIA, G. M. **PRODUÇÃO DE ADSORVENTES À BASE DE RESÍDUOS PARA A REMOÇÃO DE FÁRMACOS DA ÁGUA: ATIVAÇÃO QUÍMICA E MODIFICAÇÃO**. 2020. 231 f. [s. l.], 2020.

JARIA, G.; SILVA, C. P.; OLIVEIRA, J. A. B. P.; SANTOS, S. M.; GIL, M. V.; OTERO, M.; CALISTO, V.; ESTEVES, V. I. Production of highly efficient activated carbons from industrial wastes for the removal of pharmaceuticals from water—A full factorial design. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 370, n. October 2017, p. 212–218, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.053>.

JIANG, Y.; RAN, J.; MAO, K.; YANG, X.; ZHONG, L.; YANG, C.; FENG, X.; ZHANG, H. Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 236, n. April, p. 113464, 2022.

JIMENEZ-RELINQUE, E.; CASTELLOTE, M. Quantification of hydroxyl radicals on cementitious materials by fluorescence spectrophotometry as a method to assess the photocatalytic activity. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 74, p. 108–115, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.011>.

JODEH, S.; JABER, A.; HANBALI, G.; MASSAD, Y.; SAFI, Z. S.; RADI, S.; MEHMETI, V.; BERISHA, A.; TIGHADOUINI, S.; DAGDAG, O. Experimental and theoretical study for removal of trimethoprim from wastewater using organically modified silica with pyrazole-3-carbaldehyde bridged to copper ions. **BMC Chemistry**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 1–17, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13065-022-00814-0>.

KANG, K.; HU, Y.; KHAN, I.; HE, S.; FETAHI, P. Recent advances in the synthesis and application of magnetic biochar for wastewater treatment. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 390, n. August, p. 129786, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129786>.

KANG, Y. M.; KIM, M. K.; ZOH, K. D. Effect of nitrate, carbonate/bicarbonate, humic acid, and H₂O₂ on the kinetics and degradation mechanism of Bisphenol-A during UV photolysis. **Chemosphere**, [s. l.], v. 204, p. 148–155, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.015>.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 363–380, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>.

KHAN, J.; LIN, S.; NIZEYIMANA, J. C.; WU, Y.; WANG, Q.; LIU, X. Removal of copper ions from wastewater via adsorption on modified hematite (α -Fe₂O₃) iron oxide coated sand. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 319, n. January, p. 128687, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128687>.

KHASAWNEH, O. F. S.; PALANIANDY, P. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 150, p. 532–556, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.04.045>.

KLEIN, E. Y.; VAN BOECKEL, T. P.; MARTINEZ, E. M.; PANT, S.; GANDRA, S.; LEVIN, S. A.; GOOSSENS, H.; LAXMINARAYAN, R. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [s. l.], v. 115, n. 15, p. E3463–E3470, 2018.

KÖTKE, D.; GANDRASS, J.; XIE, Z.; EBINGHAUS, R. Prioritised pharmaceuticals in German estuaries and coastal waters: Occurrence and environmental risk assessment. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 255, 2019.

KOVALAKOVA, P.; CIZMAS, L.; MCDONALD, T. J.; MARSALEK, B.; FENG, M.; SHARMA, V. K. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 251, p. 126351, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351>.

LABIADH, L.; AMMAR, S.; KAMALI, A. R. Oxidation/mineralization of AO7 by electro-Fenton process using chalcopyrite as the heterogeneous source of iron and copper catalysts with enhanced degradation activity and reusability. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 853, n. September, p. 113532, 2019.

LASTRE-ACOSTA, A. M.; BARBERATO, B.; PARIZI, M. P. S.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Direct and indirect photolysis of the antibiotic enoxacin: kinetics of oxidation by reactive photo-induced species and simulations. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 4337–4347, 2019.

LEE, S. M.; LALDAWNGLIANA, C.; TIWARI, D. Iron oxide nano-particles-immobilized-sand material in the treatment of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) contaminated waste waters. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 195–196, p. 103–111, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.075>.

LI, T.; CHEN, Y.; WANG, X.; LIANG, J.; ZHOU, L. Modifying organic carbon in Fe₃O₄-loaded schwertmannite to improve heterogeneous Fenton activity through accelerating Fe(II) generation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 285, n. September 2020, p. 119830, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119830>.

LI, Y.; CHENG, H. Chemical kinetic modeling of organic pollutant degradation in Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 123, p. 175–184, 2021.

LI, C.; DE MELO COSTA SERGE, N.; NOGUEIRA, R. F. P.; CHIRON, S.; GOETZ, V. Peroxydisulfate activation by CuO pellets in a fixed-bed column, operating mode and assessments for antibiotics degradation and urban wastewater disinfection. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 29, n. 47, p. 71709–71720, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20847-1>.

LI, J.; LI, Y.; MARYAM, B.; CHEN, X.; ZONG, Y.; TU, J.; ZHANG, P.; LIU, X.

Microplastic aging alters the adsorption-desorption behaviors of sulfamethoxazole in marine animals: A study in simulated biological liquids. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 195, n. April, p. 115473, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115473>.

LI, Y.; LI, X.; WANG, B. Precisely introducing active sites into NU-1000 through linker incorporation for degrading sulfamethoxazole under visible-light photo-Fenton process. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 309, n. October 2022, p. 123013, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.123013>.

LI, Y.; QIN, H.; LI, Yunong; LU, J.; ZHOU, L.; CHOVELON, J. M.; JI, Y. Trace level nitrite sensitized photolysis of the antimicrobial agents parachlorometaxilenol and chlorophene in water. **Water Research**, [s. l.], v. 200, n. 2, p. 117275, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117275>.

LI, Y.; SHANG, H.; CAO, Y.; YANG, C.; FENG, Y.; YU, Y. Quantification of adsorption mechanisms distribution of sulfamethoxazole onto biochar by competition relationship in a wide pH range. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 108755, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108755>.

LIANG, C.; ZHAO, H.; DENG, M.; QUAN, X.; CHEN, S.; WANG, H. Impact of dissolved organic matter on the photolysis of the ionizable antibiotic norfloxacin. **Journal of Environmental Sciences (China)**, [s. l.], v. 27, n. C, p. 115–123, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.08.015>.

LIMA, K. V. L.; JESUS, J. H. F. De; NOGUEIRA, R. F. P. Occurrence of Antibiotics in Aqueous Matrices: An Outlook about the Situation in Brazil. [s. l.], p. 1–14, 2024.

LIMA, M. J.; SILVA, C. G.; SILVA, A. M. T.; LOPES, J. C. B.; DIAS, M. M.; FARIA, J. L. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 310, p. 342–351, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.032>.

LIN, Y.; QIAO, J.; SUN, Y.; DONG, H. The profound review of Fenton process: What's the next step? **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], n. xxxx, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.10.005>.

LIN, Z. R.; ZHAO, L.; DONG, Y. H. Quantitative characterization of hydroxyl radical generation in a goethite-catalyzed Fenton-like reaction. **Chemosphere**, [s. l.], v. 141, p. 7–12, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.066>.

LIU, S. Q.; FENG, L. R.; XU, N.; CHEN, Z. G.; WANG, X. M. Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 203, p. 432–439, 2012.

LIU, Q.; LI, M.; LIU, X.; ZHANG, Q.; LIU, R.; WANG, Z.; SHI, X.; QUAN, J.; SHEN, X.; ZHANG, F. Removal of sulfamethoxazole and trimethoprim from reclaimed water and the biodegradation mechanism. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, [s. l.], v. 12, n. 6, 2018.

LIU, S.; SUN, Y.; WANG, R.; MISHRA, S. B.; DUAN, H.; QU, H. Modification of sand with iron and copper derived from electroplating wastewater for efficient adsorption of phosphorus from aqueous solutions: A combinatorial approach for an effective waste minimization. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 200, p. 471–477, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.254>.

LIU, L.; YU, R.; ZHAO, S.; CAO, X.; ZHANG, X.; BAI, S. Heterogeneous Fenton system driven by iron-loaded sludge biochar for sulfamethoxazole-containing wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 335, n. January, p. 117576, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117576>.

LÓPEZ-SERNA, R.; PÉREZ, S.; GINEBRED, A.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Fully automated determination of 74 pharmaceuticals in environmental and waste waters by online solid phase extraction-liquid chromatography- electrospray-tandem mass spectrometry. **Talanta**, [s. l.], v. 83, n. 2, p. 410–424, 2010.

LUO, S.; WEI, Z.; SPINNEY, R.; ZHANG, Z.; DIONYSIOU, D. D.; GAO, L.; CHAI, L.; WANG, D.; XIAO, R. UV direct photolysis of sulfamethoxazole and ibuprofen: An experimental and modelling study. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 343, p. 132–139, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.019>.

LUO, X.; ZHENG, Z.; GREAVES, J.; COOPER, W. J.; SONG, W. Trimethoprim: Kinetic and mechanistic considerations in photochemical environmental fate and AOP treatment. **Water Research**, [s. l.], v. 46, n. 4, p. 1327–1336, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.052>.

MA, Y.; LV, X.; XIONG, D.; ZHAO, X.; ZHANG, Z. Catalytic degradation of ranitidine using novel magnetic Ti3C2-based MXene nanosheets modified with nanoscale zero-valent iron particles. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 284, n. November 2020, p. 119720, 2021.

MAIER, D.; BLAHA, L.; GIESY, J. P.; HENNEBERG, A.; KÖHLER, H. R.; KUCH, B.; OSTERAUER, R.; PESCHKE, K.; RICHTER, D.; SCHEURER, M.; TRIEBSKORN, R. Biological plausibility as a tool to associate analytical data for micropollutants and effect potentials in wastewater, surface water, and sediments with effects in fishes. **Water Research**, [s. l.], v. 72, p. 127–144, 2015.

MARSH, H.; RAND, B. The characterization of microporous carbons by means of the dubinin-radushkevich equation. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 33, n. 1, p. 101–116, 1970.

MARTÍNEZ-COSTA, J. I.; RIVERA-UTRILLA, J.; LEYVA-RAMOS, R.; SÁNCHEZ-POLO, M.; VELO-GALA, I.; MOTA, A. J. Individual and simultaneous degradation of the antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim in aqueous solutions by Fenton, Fenton-like and photo-Fenton processes using solar and UV radiations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 360, p. 95–108, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.014>.

MASTERS, P. A.; O'BRYAN, T. A.; ZURLO, J.; MILLER, D. Q.; JOSHI, N. Trimethoprim-Sulfamethoxazole Revisited. [s. l.], v. 163, p. 402–410, 2003.

MCGUIGAN, K. G.; CONROY, R. M.; MOSLER, H. J.; DU PREEZ, M.; UBOMBA-JASWA, E.; FERNANDEZ-IBÁÑEZ, P. Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 235–236, p. 29–46, 2012.

MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; OSORIO, V.; PEREZ, S.; PETROVIC, M.; ZAPATA, A.; MALATO, S.; BARCELÓ, D.; FATTA-KASSINOS, D. Solar photocatalytic treatment of trimethoprim in four environmental matrices at a pilot scale: Transformation products and ecotoxicity evaluation. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 430, p. 167–173, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.003>.

MICHAEL, I.; RIZZO, L.; MCARDELL, C. S.; MANAIA, C. M.; MERLIN, C.; SCHWARTZ, T.; DAGOT, C.; FATTA-KASSINOS, D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. **Water Research**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 957–995, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027>.

MONTAGNER, C. C.; SODRÉ, F. F.; ACAYABA, R. D.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M. A.; PESCARA, I. C.; ALBUQUERQUE, A. F.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 614–632, 2019.

MONTEIRO, M. A.; SPISSO, B. F.; SANTOS, J. R. M. P. dos; COSTA, R. P. da; FERREIRA, R. G.; PEREIRA, M. U.; MIRANDA, T. da S.; ANDRADE, B. R. G. de; D'AVILA, L. A. Occurrence of Antimicrobials in River Water Samples from Rural Region of the State of Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of Environmental Protection**, [s. l.], v. 07, n. 02, p. 230–241, 2016.

NA, P. T. Le; TUYEN, N. D. K.; DANG, B. T. Sorption of four antibiotics onto pristine biochar derived from macadamia nutshell. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 394, n. October 2023, p. 130281, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.130281>.

NAWAZ, M.; SHAHZAD, A.; TAHIR, K.; KIM, J.; MOZTAHIDA, M.; JANG, J.; ALAM, M. B.; LEE, S.-H.; JUNG, H.-Y.; LEE, D. S. Photo-Fenton reaction for the degradation of sulfamethoxazole using a multi-walled carbon nanotube-NiFe₂O₄ composite. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 382, p. 123053, 2020.

NDOUNLA, J.; SPUHLER, D.; KENFACK, S.; WÉTHÉ, J.; PULGARIN, C. Inactivation by solar photo-Fenton in pet bottles of wild enteric bacteria of natural well water: Absence of re-growth after one week of subsequent storage. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 129, p. 309–317, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.016>.

NGUMBA, E.; GACHANJA, A.; TUHKANEN, T. Occurrence of selected antibiotics and antiretroviral drugs in Nairobi River Basin, Kenya. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 539, p. 206–213, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.139>.

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 51, p. 40552–40577, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, [s. l.], v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

OLADIPO, A. A.; IFEBAJO, A. O.; GAZI, M. Magnetic LDH-based CoO–NiFe₂O₄ catalyst with enhanced performance and recyclability for efficient decolorization of azo dye via Fenton-like reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 243, n. July 2018, p. 243–252, 2019.

OLIVEIRA, C.; LIMA, D. L. D.; SILVA, C. P.; CALISTO, V.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I. Photodegradation of sulfamethoxazole in environmental samples: The role of pH, organic matter and salinity. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 648, p. 1403–1410, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.235>.

OMRI, A.; HAMZA, W.; BENZINA, M. Photo-Fenton oxidation and mineralization of methyl orange using Fe-sand as effective heterogeneous catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 393, n. December 2019, p. 112444, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112444>.

ÖZEL DUYGAN, B. D.; UDERT, K. M.; REMMELE, A.; MCARDELL, C. S. Removal of pharmaceuticals from human urine during storage, aerobic biological treatment, and activated carbon adsorption to produce a safe fertilizer. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 166, n. December 2020, p. 105341, 2021.

PAN, L.; CAO, Y.; ZANG, J.; HUANG, Q.; WANG, L.; ZHANG, Y.; FAN, S.; TANG, J.; XIE, Z. Preparation of iron-loaded granular activated carbon catalyst and its application in tetracycline antibiotic removal from aqueous solution. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 16, n. 13, p. 5–7, 2019.

PAN, X.; GU, Z.; CHEN, W.; LI, Q. Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination: A review. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 754, p. 142104, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142104>.

PEREIRA, D.; GIL, M. V.; ESTEVES, V. I.; SILVA, N. J. O.; OTERO, M.; CALISTO, V. Ex-situ magnetic activated carbon for the adsorption of three pharmaceuticals with distinct physicochemical properties from real wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 443, n. April 2022, 2023.

PEREIRA, E.; MARTINS, F.; GONÇALVES, A.; COSTA, R.; LIMA, F.; RÜTHER, R.; ABREU, S.; TIEPOLO, G.; PEREIRA, S.; SOUZA, J. **Atlas brasileiro de energia solar**. 2. ed. São José dos Campos: [s. n.], 2017. 2017.

PERINI, J. A. L.; TONETTI, A. L.; VIDAL, C.; MONTAGNER, C. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 224, n. August 2017, p. 761–771, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.021>.

PRASANNAMEDHA, G.; KUMAR, P. S. A review on contamination and removal of

sulfamethoxazole from aqueous solution using cleaner techniques: Present and future perspective. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 250, p. 119553, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119553>.

PSUTKA, J. M.; DION-FORTIER, A.; DIECKMANN, T.; CAMPBELL, J. L.; SEGURA, P. A.; HOPKINS, W. S. Identifying Fenton-Reacted Trimethoprim Transformation Products Using Differential Mobility Spectrometry. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 90, n. 8, p. 5352–5357, 2018.

PUPO NOGUEIRA, R. F.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; DE OLIVEIRA, M. C. Fundaments and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

QIANG, Z.; ADAMS, C. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pK_a) for human and veterinary antibiotics. **Water Research**, [s. l.], v. 38, n. 12, p. 2874–2890, 2004.

RAHMAN, I. M. M.; BEGUM, Z. A.; SAWAI, H.; MAKI, T.; HASEGAWA, H. Decontamination of spent iron-oxide coated sand from filters used in arsenic removal. **Chemosphere**, [s. l.], v. 92, n. 2, p. 196–200, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.024>.

REIS, A. C.; KOLVENBACH, B. A.; NUNES, O. C.; CORVINI, P. F. X. Biodegradation of antibiotics: The new resistance determinants – part I. **New Biotechnology**, [s. l.], v. 54, n. August 2019, p. 34–51, 2020.

RIBANI, M.; GRESPAN BOTTOLI, C. B.; COLLINS, C. H.; FONTES JARDIM, I. C. S.; COSTA MELO, L. F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, [s. l.], v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

RIBEIRO, A. R. L.; MOREIRA, N. F. F.; LI PUMA, G.; SILVA, A. M. T. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 363, n. January, p. 155–173, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>.

ROCHA, L. S.; PEREIRA, D.; SOUSA, É.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I.; CALISTO, V. Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 718, 2020.

RODRIGUES, K. L. T.; SANSON, A. L.; QUARESMA, A. de V.; GOMES, R. de P.; DA SILVA, G. A. Ô.; AFONSO, R. J. de C. F. Chemometric approach to optimize the operational parameters of ESI for the determination of contaminants of emerging concern in aqueous matrices by LC-IT-TOF-HRMS. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 117, p. 242–249, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.06.017>.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; POLO-LÓPEZ, M. I.; MOSTEO, R.; ORMAD, M. P.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. Disinfection of real and simulated urban wastewater effluents using a mild solar photo-Fenton. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 150–151, p. 619–629, 2014.

RYAN, C. C.; TAN, D. T.; ARNOLD, W. A. Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent. **Water Research**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 1280–1286, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.005>.

SABINO, J. A.; DE SÁ SALOMÃO, A. L.; DE OLIVEIRA MUNIZ CUNHA, P. M.; COUTINHO, R.; MARQUES, M. Occurrence of organic micropollutants in an urbanized sub-basin and ecological risk assessment. **Ecotoxicology**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 130–141, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10646-020-02304-2>.

SALVADOR, F.; MARTIN-SANCHEZ, N.; SANCHEZ-HERNANDEZ, R.; SANCHEZ-MONTERO, M. J.; IZQUIERDO, C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 202, n. C, p. 277–296, 2015.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory (Second Edition)**. [S. l.: s. n.], 2003. 2003.

SEGALIN, J.; ARSAND, J. B.; JANK, L.; SCHWALM, C. S.; STREIT, L.; PIZZOLATO, T. M. In silico toxicity evaluation for transformation products of antimicrobials, from aqueous photolysis degradation. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 828, 2022.

SEIDMOHAMMADI, A.; VAZIRI, Y.; DARGAHI, A.; NASAB, H. Z. Improved degradation of metronidazole in a heterogeneous photo-Fenton oxidation system with PAC/Fe₃O₄ magnetic catalyst: biodegradability, catalyst specifications, process optimization, and degradation pathway. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], n. 0123456789, 2021.

SERNA-GALVIS, E. A.; BOTERO-COY, A. M.; MARTÍNEZ-PACHÓN, D.; MONCAYO-LASSO, A.; IBÁÑEZ, M.; HERNÁNDEZ, F.; TORRES-PALMA, R. A. Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, [s. l.], v. 154, p. 349–360, 2019.

SILVA, V.; LOUROS, V. L.; SILVA, C. P.; TACÃO, M.; OTERO, M.; CALISTO, V.; LIMA, D. L. D. A solar flow photo-reactor for antibiotic removal from aquaculture effluents using TiO₂/carbon quantum dots. **Chemosphere**, [s. l.], v. 348, n. November 2023, 2024.

SILVA, C. P.; OLIVEIRA, C.; RIBEIRO, A.; OSÓRIO, N.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I.; LIMA, D. L. D. Sulfamethoxazole exposure to simulated solar radiation under continuous flow mode: Degradation and antibacterial activity. **Chemosphere**, [s. l.], v. 238, 2020.

SINGH, S.; KAUR, P.; AGGARWAL, D.; KUMAR, V.; TIKOO, K.; BANSAL, S.; SINGHAL, S. Polyaniline enwrapped CoFe₂O₄/g-CN ternary nanocomposite for adsorption driven photocatalytic degradation of explicitly diverse organic pollutants. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 923, p. 166255, 2022.

SIRTORI, C.; AGÜERA, A.; GERNJAK, W.; MALATO, S. Effect of water-matrix

composition on Trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways. **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 9, p. 2735–2744, 2010.

SNIS. **Diagnóstico Temático Serviços de Água e Esgoto Gestão Técnica de Esgoto Serviços de Água e Esgoto**. [S. l.: s. n.], 2023.

SONG, Y.; LI, Y.; CHEN, X.; MENG, C.; MA, S.; LI, T.; JIANG, K.; HU, C. Simultaneous degradation and separation of antibiotics in sewage effluent by photocatalytic nanofiltration membrane in a continuous dynamic process. **Water research**, [s. l.], v. 229, n. December 2022, p. 119460, 2023.

SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; ALPENDURADA, M. F. Suspended TiO₂-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 198–199, p. 301–309, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.060>.

SOUSA, É. M. L.; OTERO, M.; GIL, M. V.; FERREIRA, P.; ESTEVES, V. I.; CALISTO, V. Insights into matrix and competitive effects on antibiotics removal from wastewater by activated carbon produced from brewery residues. **Environmental Technology and Innovation**, [s. l.], v. 30, p. 103074, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103074>.

SOUSA, É. M. L.; OTERO, M.; ROCHA, L. S.; GIL, M. V.; FERREIRA, P.; ESTEVES, V. I.; CALISTO, V. Multivariable optimization of activated carbon production from microwave pyrolysis of brewery wastes - Application in the removal of antibiotics from water. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 431, n. December 2021, p. 128556, 2022.

SPESSATO, L.; CAZETTA, A. L.; MELO, S.; PEZOTI, O.; TAMI, J.; RONIX, A.; FONSECA, J. M.; MARTINS, A. F.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Synthesis of superparamagnetic activated carbon for paracetamol removal from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 300, 2020.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 372, n. April 2018, p. 17–36, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>.

TANG, C.; MA, S. Q.; YI, X. H.; WANG, C. C.; WANG, P. MIL-88A(Fe)/TCNQ composites for boosted photo-Fenton sulfamethoxazole degradation under LED visible light. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 160, n. October 2022, 2023.

TANG, J.; WANG, J. Fenton-like degradation of sulfamethoxazole using Fe-based magnetic nanoparticles embedded into mesoporous carbon hybrid as an efficient catalyst. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 351, n. June, p. 1085–1094, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.169>.

THOMAS, N.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 404, n. PB, p. 124082, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>.

TIWARI, B.; SELLAMUTHU, B.; OUARDA, Y.; DROGUI, P.; TYAGI, R. D.; BUELNA, G. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 224, p. 1–12, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.042>.

TLILI, I.; CARIA, G.; OUDDANE, B.; GHORBEL-ABID, I.; TERNANE, R.; TRABELSI-AYADI, M.; NET, S. Simultaneous detection of antibiotics and other drug residues in the dissolved and particulate phases of water by an off-line SPE combined with on-line SPE-LC-MS/MS: Method development and application. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 563–564, p. 424–433, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.101>.

TOLEDO NETTO, P.; TEIXEIRA JÚNIOR, O. J.; DE CAMARGO, J. L. V.; LÚCIA RIBEIRO, M.; DE MARCHI, M. R. R. A rapid, environmentally friendly, and reliable method for pesticide analysis in high-fat samples. **Talanta**, [s. l.], v. 101, p. 322–329, 2012.

TORRES-PALMA, R. A.; SERNA-GALVIS, E. A.; ÁVILA-TORRES, Y. P. Photochemical and photocatalytic degradation of antibiotics in water promoted by solar irradiation. In: PARDEEP, Singh; BORTHAKUR, Anwasha; MISHRA, P.K; DHANESH, Tiwary (org.). **Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants: Challenges and Possibilities**. [S. l.: s. n.], 2019. p. 211–243.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; SIRTORI, C.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 77, n. 10, p. 1292–1298, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.065>.

TUC DINH, Q.; ALLIOT, F.; MOREAU-GUIGON, E.; EURIN, J.; CHEVREUIL, M.; LABADIE, P. Measurement of trace levels of antibiotics in river water using on-line enrichment and triple-quadrupole LC-MS/MS. **Talanta**, [s. l.], v. 85, n. 3, p. 1238–1245, 2011.

UDDIN, T. M.; CHAKRABORTY, A. J.; KHUSRO, A.; ZIDAN, B. R. M.; MITRA, S.; EMRAN, T. Bin; DHAMA, K.; RIPON, M. K. H.; GAJDÁCS, M.; SAHIBZADA, M. U. K.; HOSSAIN, M. J.; KOIRALA, N. Antibiotic resistance in microbes: History, mechanisms, therapeutic strategies and future prospects. **Journal of Infection and Public Health**, [s. l.], v. 14, n. 12, p. 1750–1766, 2021.

UE. **Decisão de execução (EU) 2020/1161L257/32**. [S. l.: s. n.], 2020.

UN. **Progress on Wastewater Treatment SDG Indicator 6.3.1**. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: <https://sdg6data.org/en/indicator/6.3.1>.

VELO-GALA, I.; LÓPEZ-PEÑALVER, J. J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J. Surface modifications of activated carbon by gamma irradiation. **Carbon**, [s. l.], v. 67, p. 236–249, 2014.

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. Association between antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in anthropogenic wastewater – An evaluation of clinical influences. **Chemosphere**, [s. l.], v. 241, p. 125032, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125032>.

VON SPERLING, M. **Urban wastewater treatment in Brazil** Inter-American Development Bank. [S. l.: s. n.], 2016. Disponível em: www.iadb.org. .

WANG, T.; CAO, W.; WANG, Y.; QU, C.; XU, Y.; LI, H. Surface modification of quartz sand: A review of its progress and its effect on heavy metal adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 262, n. June, p. 115179, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115179>.

WANG, A.; LI, Y. Y.; ESTRADA, A. L. Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 102, n. 3–4, p. 378–386, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.007>.

WANG, J.; QIN, J.; LIU, B.; SONG, S. Reaction mechanisms and toxicity evolution of Sulfamethoxazole degradation by CoFe-N doped C as Electro-Fenton cathode. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 298, n. June, p. 121655, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121655>.

WANG, Y.; RODDICK, F. A.; FAN, L. Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. **Chemosphere**, [s. l.], v. 185, p. 297–308, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.122>.

WANG, S.; WANG, J. Trimethoprim degradation by Fenton and Fe(II)-activated persulfate processes. **Chemosphere**, [s. l.], v. 191, p. 97–105, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.040>.

WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 701, p. 135023, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>.

WHO. **Global action plan on antimicrobial resistance** World Health Organization. [S. l.: s. n.], 2015.

WHO REPORT ON SURVEILLANCE OF ANTIBIOTIC CONSUMPTION, E. implementation. **WHO Report on Surveillance of Antibiotic Consumption**. [S. l.: s. n.], 2018. 2018. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/277359/9789241514880-eng.pdf>.

WILLACH, S.; LUTZE, H. V.; ECKEY, K.; LÖPPENBERG, K.; LÜLING, M.; WOLBERT, J. B.; KUJAWINSKI, D. M.; JOCHMANN, M. A.; KARST, U.; SCHMIDT, T. C. Direct Photolysis of Sulfamethoxazole Using Various Irradiation Sources and Wavelength Ranges - Insights from Degradation Product Analysis and Compound-Specific Stable Isotope Analysis. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 52, n. 3, p. 1225–1233, 2018.

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

WU, Q.; SIDDIQUE, M. S.; WANG, Huijuan; CUI, L.; WANG, Hui; PAN, M.; YAN, J. Visible-light-driven iron-based heterogeneous photo-Fenton catalysts for wastewater decontamination: A review of recent advances. **Chemosphere**, [s. l.], v. 313, n. November 2022, p. 137509, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137509>.

ZÁRATE-GUZMÁN, A. I.; GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ, L. V.; OCAMPO-PÉREZ, R.; CARRASCO-MARÍN, F.; ROMERO-CANO, L. A. Iron precursor salt effect on the generation of [rad]OH radicals and sulfamethoxazole degradation through a heterogeneous Fenton process using Carbon-Fe catalysts. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 36, n. May, p. 101273, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101273>.

ZENG, S.; KAN, E. FeCl₃-activated biochar catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of antibiotic sulfamethoxazole in water. **Chemosphere**, [s. l.], v. 306, n. February, p. 135554, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135554>.

ZHANG, M.; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, D.; MENG, D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 670, p. 110–121, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>.

ZHANG, Huan; ZHANG, M.; ZHANG, Hongli; YU, T.; QU, C. Recent development of sludge biochar-based catalysts in advanced oxidation processes for removing wastewater contaminants: A review. **Fuel**, [s. l.], v. 348, n. May, p. 128444, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128444>.

ZHANG, N.; ZHOU, B.; YUAN, R.; WANG, F.; CHEN, H. Effect of natural organic matter on the ozonation mechanism of trimethoprim in water. **Water (Switzerland)**, [s. l.], v. 12, n. 10, p. 1–15, 2020.

ZHOU, W.; MOORE, D. E. Photosensitizing activity of the anti-bacterial drugs sulfamethoxazole and trimethoprim. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 63–72, 1997.

ZHU, T. ting; SU, Z. xian; LAI, W. xia; ZHANG, Y. bin; LIU, Y. wen. Insights into the fate and removal of antibiotics and antibiotic resistance genes using biological wastewater treatment technology. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 776, p. 145906, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145906>.

ZHU, Y.; ZHU, R.; XI, Y.; ZHU, J.; ZHU, G.; HE, H. Strategies for enhancing the heterogeneous fenton catalytic reactivity: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 255, n. May, p. 117739, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041>.

ZHU, R.; ZHU, Y.; XIAN, H.; YAN, L.; FU, H.; ZHU, G.; XI, Y.; ZHU, J.; HE, H.

CNTs/ferrihydrite as a highly efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of bisphenol A: The important role of CNTs in accelerating Fe(III)/Fe(II) cycling. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 270, n. December 2019, p. 118891, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118891>.

ZRAUNIG, A.; ESTELRICH, M.; GATTRINGER, H.; KISSER, J.; LANGERGRABER, G.; RADTKE, M.; RODRIGUEZ-RODA, I.; BUTTIGLIERI, G. Long term decentralized greywater treatment for water reuse purposes in a tourist facility by vertical ecosystem. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 138, n. July, p. 138–147, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.07.003>.

APÊNDICE A – DADOS DE CARACTERIZAÇÃO DO LAGOA DE SEDIMENTAÇÃO E EFLUENTE DA ETE DE ARARAQUARA.

Dados de caracterização	Lagoa de sedimentação	Efluente
pH	7,2	7
Demanda química de oxigênio (mg L ⁻¹)	311	311
Demanda bioquímica de oxigênio (mg L ⁻¹)	52,3	53
N amoniacal (mg L ⁻¹)	25	28,1
Turbidez (NTU)	86	75
Temperatura (°C)	22	24
Carbono orgânico dissolvido* (mg L ⁻¹)	53,77	54,54
Carbono inorgânico* (mg L ⁻¹)	50,47	52,96
Condutividade (μS cm ⁻¹)	682	756
Cor (Pt L ⁻¹)	1179,6	1103
Cloreto (mg L ⁻¹)	60	60,06
Nitrato (mg L ⁻¹)	5,6	1
Nitrito (mg L ⁻¹)	0,057	0,05

*resultados obtidos em nosso laboratório

APÊNDICE B – DADOS SOBRE OS PRODUTOS DE SMX E TMP DETECTADOS DURANTE FOTÓLISE SOLAR.

Tempos de retenção (t_R), e informações sobre os fotoprodutos de SMX e TMP identificados durante o processo de fotólise.

Antibióticos	Produto	Fórmula	t_R (min)	m/z	Fragmentos
TMP		$[C_{14}H_{18}O_3N_4]H^+$	6,1	291,03	276,00-260,98-229,91- 180,81-122,73
	TMP1	$[C_{14}H_{18}O_4N_4]H^+$	4,1	307,04	289,02-273,95
	TMP2	$[C_{14}H_{18}O_6N_4]H^+$	4,9	339,08	307,05-296,99-278,96- 264,94-236,83-218,87- 204,87
	TMP3, TMP4 e TMP5	$[C_{14}H_{18}O_5N_4]H^+$	7,8	323,07	290,99-276,96-258,91- 230,88
			9,0	323,09	
			9,4	323,07	
	TMP6	$[C_{14}H_{20}O_5N_4]H^+$	5,7	325,10	280,00-180,80-142,75
	TMP7	$[C_{14}H_{16}O_4N_4]H^+$	11,2	305,03	290,02-244,02-136,72
SMX	TMP8	$[C_{13}H_{16}O_5N_4]H^+$	3,3	309,04	276,95-230,81-216,81- 188,89-110,77
		$[C_{10}H_{11}O_3N_3S]H^+$	10,1	253,87	155,71-187,81
	SMX1	$[C_7H_7O_3N_3S]H^+$	3,2	215,80	155,67-172,72
	SMX2 e SMX3	$[C_{10}H_{11}O_4N_3S]H^+$	3,4	269,90	96,70-155,68-189,78
			8,6	269,89	
	SMX4	$[C_{10}H_{13}O_4N_3S]H^+$	3,9	271,93	98,71-155,69-172,71- 228,83-253,86
	SMX5	$[C_{10}H_{10}O_3N_2S]H^+$	4,3	238,95	88,72-132,76-150,76- 176,76-194,79-220,98
	SMX6	$[C_{10}H_{11}O_3N_3S]H^+$	4,8	253,91	107,69-139,64-155,66

APÊNDICE C – RESULTADOS DE XPS DOS ESPECTROS DECONVOLUÍDOS DE ALTA RESOLUÇÃO C 1S, N 1S, O 1S E FE 2P_{3/2} PARA OFSA E BCM ANTES E DEPOIS DE APLICAÇÕES NO PROCESSO FOTO-FENTON.

Resultados dos espectros de alta resolução do XPS para o OFSA com as ligações sugeridas para as energias dos picos de O 1s, Si 2p, Fe 2p deconvoluídos

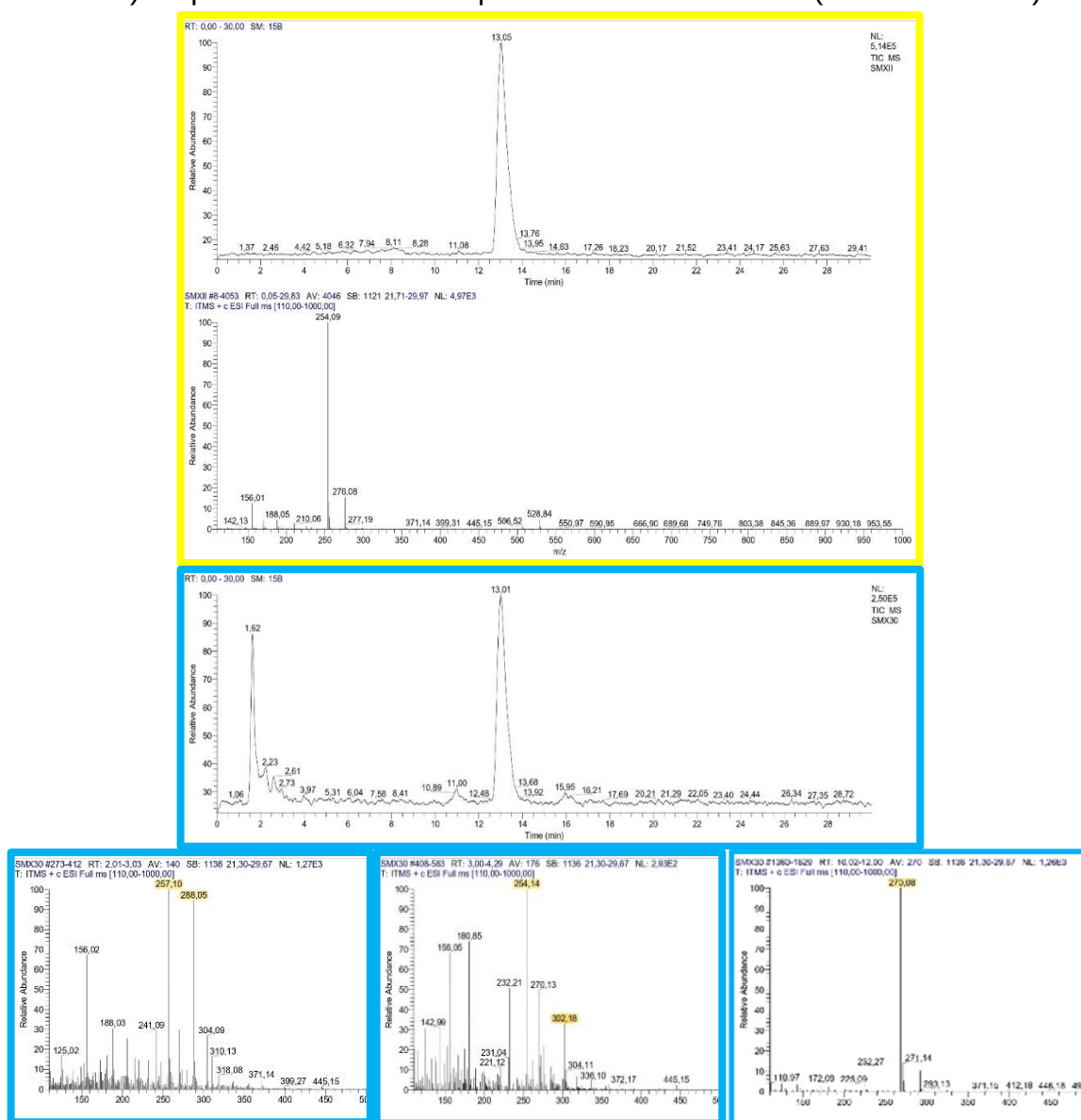
Pico	Areia		OFSA		OFSA após 5º ciclo		Ligação atribuída	
	B.E (eV)	(%)	B.E (eV)	(%)	B.E (eV)	(%)		
O 1s	1	530,4	3,71	529,7	11,64	528,8	0,38	O-Fe
	2			531,0	14,03	530,9	9,27	O-Al
	3	531,8	14,38	531,9	16,24	531,8	21,01	Fe-OH -OH O=C (quinonas e grupo carbonila)
	4	532,8	56,37	533,0	53,81	533,0	59,78	O-C O-Si
	5	533,9	15,51	533,7	3,12	533,9	8,06	O-C=O
	6	534,7	10,04	535,4	1,16	535,4	1,50	H2O
Si 2p	1	102,6	35,43	102,2	50,18	102,2	33,89	SiO2
	2	103,5	64,57	103,6	49,82	103,7	66,11	SiOx
Fe 2p	1	709,4	5,23	709,5	8,90	709,5	14,58	FeO
	2	710,9	25,13	710,7	42,84	710,9	35,59	Fe2O3
	3	712,1	32,97	712,1	34,83	711,8	24,04	FeOOH
	4	713,7	36,67	713,7	13,43	713,9	25,80	Fe(III) satélite

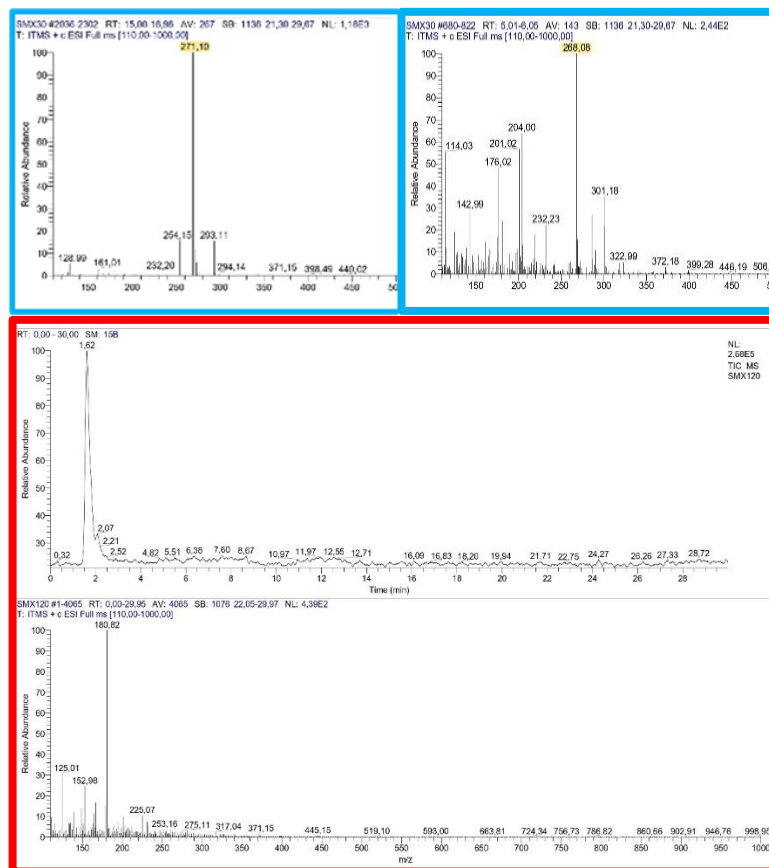
Resultados dos espectros de alta resolução do XPS para o BCM com as ligações sugeridas para as energias dos picos de C 1s, O 1s, N 1s e Fe 2p_{3/2} deconvoluídos

Pico	BCM		BCM após 1º ciclo		BCM após 3º ciclo		Ligação atribuída	
	B.E (eV)	(%)	B.E (eV)	(%)	B.E (eV)	(%)		
C 1s	1	284,5	69,67	284,4	71,64	284,5	73,45	C-C (sp ²)
	2	284,8	13,8	284,7	11,06	285,0	8,56	C-H
	3	286,2	5,53	286,2	7,10	286,2	8,11	C-O (Grupo éter e álcool)
	4	287,5	3,34	287,7	3,27	287,6	4,05	C=O (Carbonila, quinonas e cetonas)
	5	288,9	3,19	289,3	3,08	289,1	3,08	O-C=O (ácidos carboxílicos, anidrido e carboxílico)
	6	290,6	2,36	290,8	1,63	290,8	2,22	π – π* transições no C
	7	293,0	2,11	293,0	2,21	293,1	0,52	
O 1s	1	530,2	35,34	530,2	41,34	530,2	36,11	O-Fe O-Al
	2	531,1	22,21	531,2	20,95	531,2	22,78	Fe-OH -OH O=C (quinonas e grupo carbonila)
	3	532,3	29,59	532,3	25,0	532,3	27,99	O-C O-Si
	4	533,4	12,86	533,4	12,72	533,4	13,11	O-C=O
N 1s	1	398,4	37,77	398,6	37,85	398,6	35,96	Piridina
	2	400,3	50,26	400,6	47,91	400,3	50,46	N-C
	3	401,8	11,97	401,9	14,24	401,5	13,58	N-O
Fe 2p	1	710,5	59,89	710,5	62,73	710,5	60,05	Fe ₂ O ₃
	2	712,2	32,91	712,2	25,42	712,2	31,64	FeOOH
	3	713,9	7,2	713,7	11,85	713,9	8,31	Fe(III) satélite

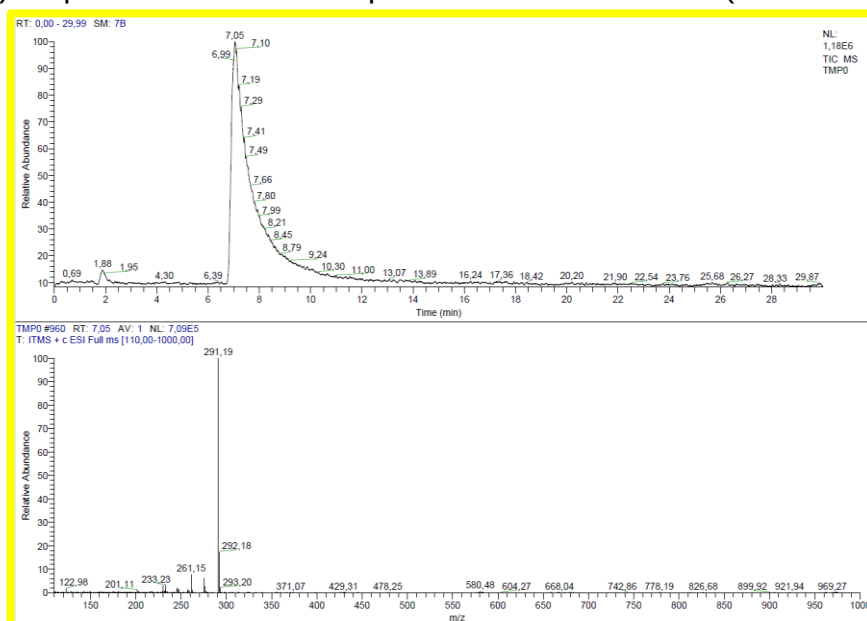
APÊNDICE D – CROMATOGRAMA E ESPECTROS ESI(+)MS E DADOS SOBRE OS PRODUTOS DE SMX E TMP DETECTADOS DURANTE PROCESSO FOTO-FENTON COM BCM.

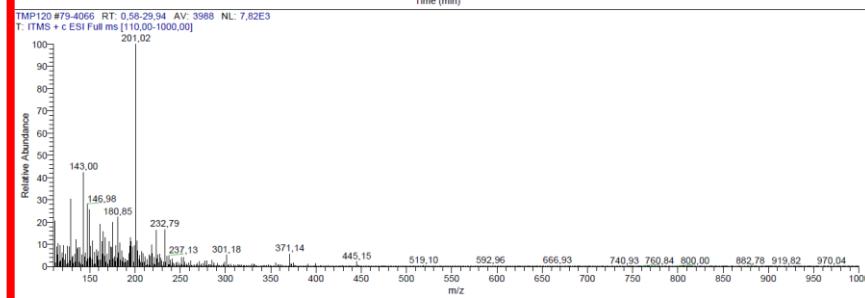
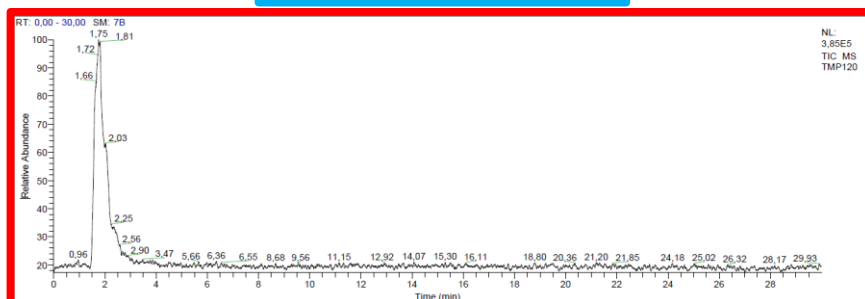
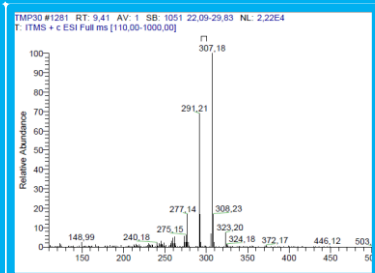
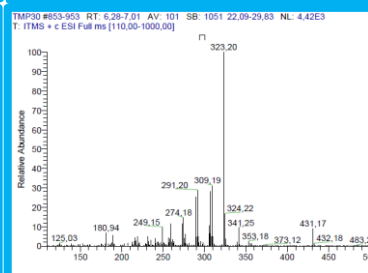
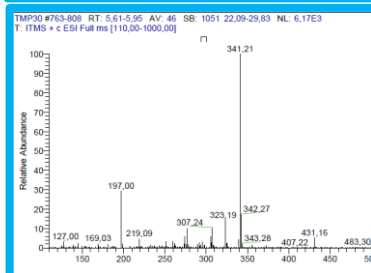
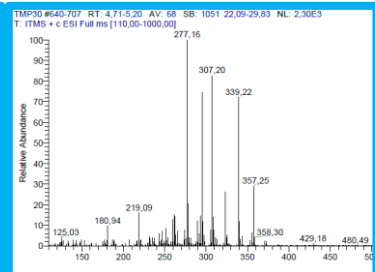
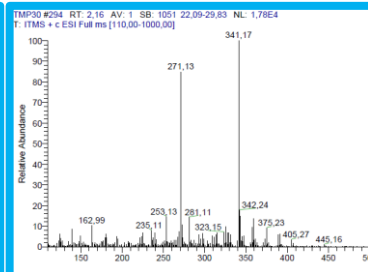
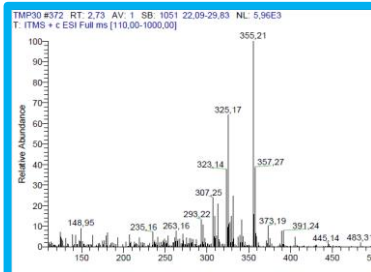
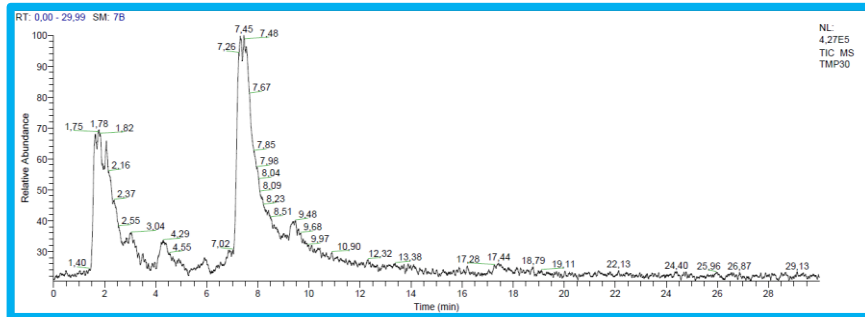
Cromatograma com detector UV e os espectros ESI(+)MS do SMX, antes da aplicação do processo de foto-Fenton (borda amarela), após 30 minutos sob processos de foto-Fenton com o surgimento de picos de produtos de degradação (borda azul) e após 120 minutos sob processo de foto-Fenton (borda vermelha).





Cromatograma com detector UV e os espectros ESI(+)-MS do TMP, antes da aplicação do processo de foto-Fenton (borda amarela), após 30 minutos sob processos de foto-Fenton com o surgimento de picos de produtos de degradação (borda azul) e após 120 minutos sob processo de foto-Fenton (borda vermelha).





Dados sobre os produtos detectados de SMX e TMP. O tempo de retenção (t_r), m/z e fragmentos.

Antibiótico	Produto	$t_r(\text{min})$	m/z	Fragmentos
SMX		12,96	254	236, 188, 156, 147, 108, 99, 94
	SMX2	10,96	270	204, 189, 172, 161, 147, 108, 99
	SMX6	3,97	254	156, 140, 108, 99, 92
	SMX7	2,62	288	270, 206, 188, 160, 156
	SMX8	2,18	268	239, 179, 127, 113, 101, 85
	SMX9	16,04	271	163, 161, 145, 99
TMP		6,96	291	276, 275, 261, 258, 247, 230, 181, 123
	TMP1	4,20	307	289, 274
	TMP2	4,72	339	321, 301, 365
	TMP3	6,69	323	291, 259, 231
	TMP4	16,77	323	291, 259, 231, 217, 147, 187
	TMP8	6,42	309	291, 277, 259, 245, 217, 123, 147, 187
	TMP9	9,10	307	292, 277, 275, 123
	TMP10	2,73	355	337, 323, 305, 295, 267, 123
	TMP11	4,16	277	262, 261, 167, 123
	TMP12	4,33	311	294, 293
	TMP13	2,14	341	323, 325, 281, 265, 245, 123
	TMP14	5,72	341	306, 197, 145, 127
	TMP15	2,46	357	339, 325, 297, 167
	TMP16	5,74	197	182, 169, 154, 137