

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 26/10/2024.



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 $\text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$ 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, H₂O₂ 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, H₂O₂ 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, H₂O₂ 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, H₂O₂ 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, H₂O₂ 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, H₂O₂ 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, H₂O₂ 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.

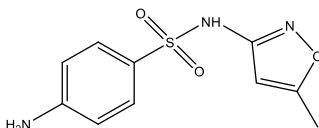
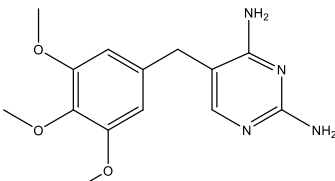
Na adsorção os antibióticos ficam retidos no lodo gerado na ETE. Esse é um processo fortemente influenciado pelas propriedades do lodo, uma vez que a presença de grupos funcionais nessa matriz pode facilitar a interação com os compostos. Além disso, as condições operacionais, como pH, temperatura e tempo 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.

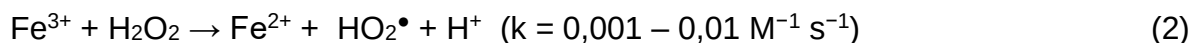
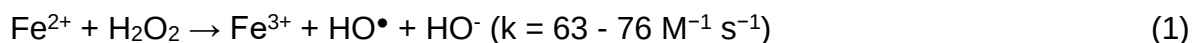
Processo Fenton como processo complementar para remoção de antibióticos das ETE

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.

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.

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 parachlorometaxylenol 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>.