

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS – UEA
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

VITÓRIA ELIZABETH SILVA LOPES

**DEGRADAÇÃO DE PARACETAMOL POR FOTÓLISE DIRETA E
H₂O₂/UV EM REATOR TUBULAR**

MANAUS

2019

VITÓRIA ELIZABETH SILVA LOPES

**DEGRADAÇÃO DE PARACETAMOL POR FOTÓLISE DIRETA E
H₂O₂/UV EM REATOR TUBULAR**

**Monografia apresentada ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Escola Superior de
Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas,
para obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química.**

Orientador: Prof. Dr. Clairon Lima Pinheiro

MANAUS

2019

VITÓRIA ELIZABETH SILVA LOPES

**DEGRADAÇÃO DE PARACETAMOL POR FOTÓLISE DIRETA E
H₂O₂/UV EM REATOR TUBULAR**

**Monografia de Conclusão de Curso para obtenção do título de Engenheiro, Habilitação
em Engenharia Química – Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do
Amazonas**

Banca Examinadora:

.....
Prof. Dr. Clairon Lima Pinheiro – Orientador

.....
Prof. MSc. Matheus Moraes Biondo – UFAM

.....
Profa. Dra. Érica Simpício de Souza – UEA

Conceito:

Manaus, 06 de dezembro de 2019.

Dedico este trabalho aos meus pais, Ana e Eulálio,
por me ensinarem o valor dos estudos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar concluindo mais uma etapa da minha vida, por ter me amparado nos momentos difíceis e, principalmente, por ter me mostrado que eu tenho mais forças do que imaginava.

À minha família, em especial aos meus pais, Ana Santos e Eulálio Lopes, por terem me guiado da melhor maneira possível para que eu pudesse me tornar a pessoa que sou hoje. Por serem exemplos de vida pra mim e por sempre torcerem pela minha felicidade.

Ao meu melhor amigo e namorado, Lukas Braga, por ter me apoiado e me dado forças incondicionalmente durante a realização deste trabalho, por ter me ajudado na realização dos experimentos e por ter ficado ao meu lado quando eu achava que tudo estava perdido.

À equipe de laboratório, em especial à técnica Sara e aos mestrandos Juliana, Paulo e Edson, que sempre estiveram dispostos a me ajudar com todo o material que eu precisasse, nas análises no espectrofotômetro e nas diversas dúvidas.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Clairon Lima Pinheiro, que sempre acreditou que eu conseguiria concluir este trabalho mesmo no pouco período de tempo que tinha. Por me orientar e auxiliar da melhor maneira possível e por sempre me mostrar uma solução quando eu achava que meu trabalho tinha dado errado.

Às minhas amigas Nicolý Bueno, Carolina Palheta e Rafaela Cinque, que sempre me ofereceram palavras de conforto e apoio nos momentos em que problemas surgiam e eu achava que não conseguiria concluir o trabalho a tempo. E aos meus amigos Sandryelle Plácido e Luiz Henrique por terem sido minha companhia durante quase todo o curso.

Agradeço em especial minha amiga Gillane Rosas, que caminhou comigo ao longo do curso, do estágio e foi minha parceira de laboratório durante a realização deste trabalho. Agradeço pelo apoio, pela troca de informações e por sempre descontrair o ambiente nos momentos de tensão e nervosismo.

Por fim, agradeço a todos os professores e amigos que tive ao longo da vida. Acredito que nada é por acaso e se hoje cheguei onde estou foi com um pouco da participação de todos.

RESUMO

O crescimento populacional, juntamente com as atividades industriais e agrícolas, tem contribuído para geração de poluentes nos recursos hídricos, muitos deles com sua toxicidade ainda com efeitos desconhecidos. Os micropoluentes emergentes como fármacos, hormônios e pesticidas possuem a capacidade de manter seus princípios ativos em meio aquoso mesmo em baixas concentrações, de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$, sendo que os sistemas de tratamento de efluentes convencionais muitas vezes não são capazes de remover essas substâncias. Diante deste problema, os Processos Oxidativos Avançados têm se mostrado como uma boa alternativa para degradar esses micropoluentes. Dentro dessa problemática, este trabalho teve como objetivo avaliar a degradação do fármaco Paracetamol por fotólise direta e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em reator tubular operando em batelada e estudar a toxicidade dos produtos formados frente à *Artemia salina*. Foi feito um planejamento experimental 2^2 com o ponto central em triplicata onde as variáveis estudadas foram tempo (60, 90 e 120 minutos) e vazão (125, 250 e 375 L.h^{-1}). Para o ensaio toxicológico foram feitos testes em triplicata para cada amostra proveniente dos experimentos de POA, onde em cada tubo de ensaio foram inseridos 15 espécimes de *A. salina* com luz e sistema de aeração constante pelo período de 24 horas. A conversão máxima obtida pelo método de fotólise direta foi de 7,45% enquanto para o método de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi de 86,65% para o tempo de 2 horas em ambos os processos, onde a vazão e o efeito desta variável com o tempo não se mostraram significativos para o intervalo de confiança de 95% e podem ser desprezados. As amostras provenientes do método de fotólise direta apresentaram alta mortalidade frente à *Artemia salina*, chegando a 91,11% em um dos ensaios, indicando que os produtos da degradação do Paracetamol são tóxicos. Para as amostras de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ não foi possível realizar o ensaio de toxicidade devido à presença de peróxido de hidrogênio remanescente.

Palavras-chave: Acetaminofeno, peroxidação fotoassistida, *Artemia salina*, POA.

ABSTRACT

Population growth along with industrial and agricultural activities have contributed to the generation of pollutants in water resources, many with their toxicity still unknown. Emerging micro-pollutants such as drugs, hormones and pesticides have the ability to maintain their active principles in aqueous medium even at low concentrations, from ng.L^{-1} to $\mu\text{g.L}^{-1}$, and conventional wastewater treatment systems often do not. are able to remove these substances. Faced with this problem, Advanced Oxidative Processes have proven to be a good alternative to degrade these micro pollutants. Within this problem this study aimed to evaluate the degradation of Paracetamol by direct photolysis and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ in a tubular reactor operating such as a batch reactor and to study the toxicity of the products formed against *Artemia salina*. A 2^2 experimental design was made with the triplicate center point where the variables studied were time (60, 90 and 120 minutes) and flow (125, 250 and 375 L.h^{-1}). For the toxicological test triplicate tests were performed for each sample from the AOP experiments, where 15 specimens of *A. salina* with light and constant aeration system were inserted into each test tube for 24 hours. The maximum conversion obtained by the direct photolysis method was 7.45% while for the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ method was 86.65% for the 2 hour time in both processes, where the flow and the effect of this variable with time were not significant for the 95% confidence interval and can be neglected. The samples from the direct photolysis method showed high mortality against *Artemia salina*, reaching 91.11% in one of the tests, indicating that Paracetamol degradation products are toxic. For $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ samples it was not possible to perform the toxicity test due to the presence of remaining hydrogen peroxide.

Keywords: Acetaminophen, photo-assisted peroxidation, *Artemia salina*, AOP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição das águas na Terra.....	14
Figura 2 - Consumo de água mundial.....	15
Figura 3 - Rotas de contaminação e exposição humana aos fármacos e desreguladores endócrinos.....	21
Figura 4 - Estrutura molecular do paracetamol.....	21
Figura 5 - Microcrustáceo de água salgada <i>Artemia salina</i>	23
Figura 6 - Fluxograma do tratamento preliminar.....	25
Figura 7 - Sistema de lagoa aerada facultativa.....	26
Figura 8 - Sistema de lodo ativado.....	27
Figura 9 - Sistema de lagoa anaeróbia seguida por lagoa facultativa.....	27
Figura 10 - Sistema de tanque séptico.....	28
Figura 11 - Espectro de radiação eletromagnético.....	31
Figura 12 - Reator de fotólise UV empregado na degradação do fármaco.....	34
Figura 13 - Fluxograma da realização dos experimentos.....	37
Figura 14 - Meio de cultivo para eclosão dos ovos de <i>Artemia salina</i>	39
Figura 15 - Sistema para análise de toxicidade frente à <i>Artemia salina</i>	40
Figura 16 - Espectro de varredura do paracetamol entre os comprimentos de onda de 190 a 400 nm.....	41
Figura 17 - Curva analítica do paracetamol com $R^2 = 0,9997$	42
Figura 18 – Ensaio 4 antes e após a degradação por fotólise direta.....	44
Figura 19 - Diagrama de Pareto para degradação de paracetamol pelo método de fotólise direta.....	45
Figura 20 - Gráfico de superfície de resposta para degradação frente as variáveis tempo e vazão pelo método de fotólise direta.....	46
Figura 21 – Ensaio 4 antes e após a degradação por H_2O_2/UV	48
Figura 22 - Diagrama de Pareto para degradação de paracetamol pelo método de H_2O_2/UV	49
Figura 23 - Gráfico de superfície de resposta para degradação frente as variáveis tempo e vazão pelo método de H_2O_2/UV	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Micropoluentes emergentes com suas subclasses e fontes.	19
Tabela 2 - Principais classes terapêuticas e compostos consumidos mundialmente.	20
Tabela 3 - Propriedades do paracetamol.	22
Tabela 4 - Classificação dos tratamentos de efluentes.	24
Tabela 5 - Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.	29
Tabela 6 - Classificação de POAs e exemplos.	30
Tabela 7 - Parâmetros e níveis do planejamento experimental utilizado para avaliar a degradação do paracetamol.	34
Tabela 8 - Matriz de planejamento experimental codificada.	35
Tabela 9 - Valores de absorvância obtidos na análise das diluições de paracetamol.	41
Tabela 10 - Concentrações das soluções de paracetamol antes e após tratamento por fotólise direta e degradações obtidas.	43
Tabela 11 - Resumo dos resultados obtidos para o planejamento experimental do paracetamol pelo método de fotólise direta.	43
Tabela 12 - Concentrações das soluções de paracetamol antes e após tratamento por H_2O_2/UV e degradações obtidas.	47
Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos para o planejamento experimental do paracetamol pelo método de H_2O_2/UV	47
Tabela 14 - Degradações obtidas nos diferentes métodos de POA.	51
Tabela 15 - Quantidade de espécimes de <i>A. salina</i> mortas durante o ensaio toxicológico para amostras do método por fotólise direta.	55

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

CAC	Criadouro de Animais Confinados
COT	Carbono Orgânico Total
Cl ₂	Cloro
ClO ⁻	Hipoclorito
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
E°	Potencial Padrão de Oxidação
EST	Escola Superior de Tecnologia
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ O ₂ /UV	Peroxidação Assistida por Radiação UV
HO ₂ •	Radical Peridroxil
HO•	Radical Hidroxila
µg.L ⁻¹	Micrograma por Litro
ng.L ⁻¹	Nanograma por Litro
O ₂	Oxigênio
O ₃	Ozônio
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
TiO ₂	Óxido de Titânio
UEA	Universidade do Estado do Amazonas
US	Ultrassom
UV	Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DE LITERATURA	144
2.1 ÁGUA	144
2.1.1 Distribuição e Consumo de Água	14
2.1.2 Qualidade e Poluição das Águas	155
2.2 EFLUENTES	166
2.2.1 Efluentes Domésticos.....	177
2.2.2 Efluentes Industriais	17
2.3 MICROPOLUENTES EMERGENTES.....	188
2.3.1 Classificação dos Micropoluentes Emergentes	18
2.3.2 Fármacos	19
2.4 ECOTOXICOLOGIA	222
2.4.1 Ensaios Ecotoxicológicos	23
2.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES	24
2.5.1 Tratamento Preliminar	25
2.5.2 Tratamento Primário	25
2.5.3 Tratamento Secundário	26
2.5.4 Tratamento Terciário	28
2.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	28
2.6.1 Fotólise Direta	30
2.6.2 H ₂ O ₂ /UV	31
3 MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1 REATOR DE FOTÓLISE UV	33
3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	34
3.3 PREPARO DE SOLUÇÕES	35
3.3.1 Preparo das Soluções Experimentais de Paracetamol	35
3.3.2 Preparo das Soluções Analíticas de Paracetamol	36
3.4 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA.....	36
3.5 EXECUÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	36
3.6 MÉTODO ANALÍTICO	37
3.7 ANÁLISE DE TOXICIDADE FRENTE À <i>Artemia salina</i>	38

3.7.1 Preparo do Meio de Cultivo	38
3.7.2 Exposição dos Náuplios de <i>Artemia salina</i>	39
3.7.3 Análise dos Resultados	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 CURVA ANALÍTICA VIA ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS.....	41
4.2 DEGRADAÇÃO DE PARACETAMOL PELO MÉTODO DE FOTÓLISE DIRETA ...	42
4.3 DEGRADAÇÃO DE PARACETAMOL PELO MÉTODO DE H ₂ O ₂ /UV	46
4.4 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE POA	50
4.5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS	52
4.6 ENSAIO TOXICOLÓGICO	54
5 CONCLUSÃO	57
6 PERSPECTIVAS	58
REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

A água é a substância mais abundante no planeta Terra, sendo seu estoque natural existente da ordem de 1.386.000.000 km³. Entretanto, 97,5% da água do mundo corresponde à massa líquida dos mares, oceanos e lagos salgados, logo imprópria para consumo. A água doce constitui uma fração mínima do capital hídrico mundial, com apenas 2,5% e, desse total, 90% estão nos mananciais subterrâneos e somente 10% estão na superfície. Desse total de água disponível para consumo mundial, 70% é utilizado na agricultura, 22% na indústria e apenas 8% são destinados para uso doméstico. Diante deste cenário, os problemas de contaminação da água vêm ganhando atenção e preocupação ambiental por parte da sociedade. (OLIVEIRA, 2013)

O desenvolvimento tecnológico, consolidado a partir da Revolução Industrial (século XVIII), aliado ao crescimento populacional, têm sido a maior fonte de poluição dos corpos receptores, pois com eles trazem a urbanização desenfreada, atividades industriais, agrícolas e pecuárias, contribuindo para a crescente demanda da água em escala mundial. Este uso desenfreado causa impactos quanto a geração de esgoto doméstico, resíduos e contaminantes. (BERTOLDI, 2017; FIOREZI; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; MAFIOLETI et al., 2016)

Dentre os contaminantes gerados, destacam-se os micropoluentes emergentes, que mesmo em baixas concentrações (da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1}), causam impacto ao ecossistema a longo prazo. Os micropoluentes emergentes incluem produtos de higiene pessoal, fármacos, pesticidas, surfactantes, entre outros. Estas substâncias não possuem monitoramento e intervenções legislativas para regulamentar sua presença no ambiente e seus efeitos toxicológicos e comportamentos adversos ainda não são bem compreendidos. (BERTOLDI, 2017)

Os fármacos são de suma importância para o tratamento de enfermidades, reestabelecimento da saúde e melhoria da qualidade de vida. Dentre as principais classes de maior consumo mundial se destacam os analgésicos, antibióticos, anti-inflamatórios, entre outros. O paracetamol, analgésico mais utilizado, é um medicamento de venda livre e fácil acesso, comercializado nas mais variadas formas. Porém, cerca de apenas 25% dos fármacos são absorvidos pelo corpo humano e os residuais são excretados pelos organismos no meio ambiente. (BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2017; SEBEN et al., 2010)

Dentre os diferentes processos de tratamentos de efluentes existentes para adequar os efluentes aos corpos receptores, os tratamentos biológicos são atualmente os mais utilizados,

devido ao baixo custo de implantação e operação e a capacidade de tratar grandes volumes. Entretanto, os métodos convencionais utilizados em estações de tratamento não são suficientemente eficientes para eliminar completamente os micropoluentes. (FIOREZI; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014, FURTADO, 2015, MAFIOLETI et al., 2016)

A utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA) é uma opção complementar ao método de tratamento convencional de efluentes, podendo degradar os compostos orgânicos de forma eficiente. Estes processos utilizam técnicas de oxidação química capazes de gerar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos que transformam substâncias indesejáveis em outras menos tóxicas. (FIOREZI; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014, FURTADO, 2015)

Dentre os diversos métodos de POA, existem a fotólise direta e a peroxidação fotoassistida, o primeiro utiliza radiação para que o composto de interesse absorva esta e se torne instável gerando sua decomposição, enquanto o segundo combina a radiação UV com o oxidante peróxido de hidrogênio, havendo um efeito de sinergia entre os métodos e fazendo com que mais radicais hidroxila sejam gerados e aumente a eficiência de degradação do composto desejado. (HENRIQUES, 2009, TROVÓ, 2009)

Tendo o engenheiro químico formação nas áreas de tratamento de efluentes e reatores, o mesmo é apto para desenvolver soluções para problemas como o abordado neste trabalho. Desta forma, o objetivo geral deste trabalho é degradar o micropolvente emergente paracetamol (acetaminofeno) em meio aquoso pelos métodos de fotólise direta e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em reator tubular operando em batelada, tendo como objetivos específicos:

- Estudar o efeito das variáveis vazão e tempo na degradação do paracetamol por meio dos processos de fotólise direta e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em solução aquosa em escala laboratorial;
- Comparar a eficiência dos métodos de POA fotólise direta e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na degradação de paracetamol;
- Analisar a toxicidade do meio aquoso após o tratamento no reator de POA frente à *Artemia salina*.

2 REVISÃO DE LITERATURA

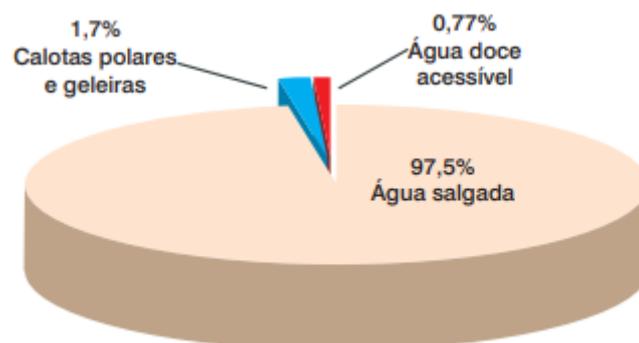
2.1 ÁGUA

À primeira vista a água parece ser uma simples molécula, consistindo de dois átomos de carbono e um de oxigênio (H_2O) e, de fato, poucas moléculas são menores. Porém, este tamanho não reflete a complexidade de suas propriedades. A água é a espécie química mais abundante na Terra, ela pode ser encontrada nos três estados físicos (sólido, líquido e vapor) e possui uma capacidade única de conduzir e estocar calor. (CHAPLIN, 2001; GRASSI, 2001)

2.1.1 Distribuição e Consumo de Água

A água é essencial para todas as espécies de seres vivos que habitam a Terra, no organismo ela representa cerca de 70% da massa corporal e no planeta Terra ela cobre cerca de 71% da superfície. No entanto, cerca de 97,5% da água que ocupa o planeta é salgada, como mostra a Figura 1, sendo inviável para o consumo. A água doce se encontra nas calotas polares e geleiras, lagos, rios e água subterrânea, porém todas elas juntas correspondem apenas a 2,5% do volume de água doce, sendo apenas 0,77% acessível. (GRASSI, 2001; MMA, 2005; VICTORINO, 2007)

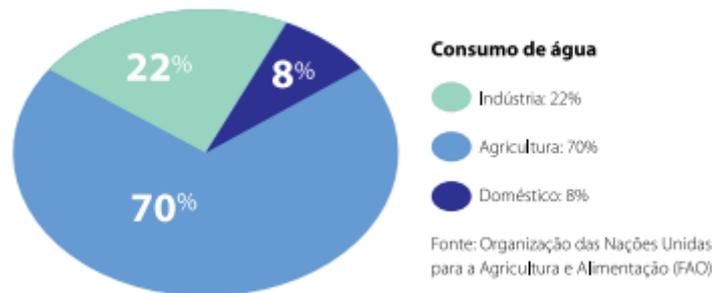
Figura 1 - Distribuição das águas na Terra.



Fonte: GRASSI (2001).

Dentre as diversas utilizações da água, temos o uso doméstico, para saneamento básico, industrial, agrícola, pesca e lazer, navegação e geração de energia. A Figura 2 mostra os três maiores usos da água. (MMA, 2005)

Figura 2 - Consumo de água mundial.



Fonte: MMA (2005).

A água doce não está distribuída de forma uniforme pelo globo e, mesmo com o Brasil contando com 12% da água doce mundial disponível, o problema de oferta de água é uma realidade. A poluição das águas devido a insuficiência de coleta e tratamento de esgotos sanitários, aliados à falta de ações para proteção dos recursos hídricos, contribuem para a diminuição da oferta de água para abastecimento público. (MMA, 2005; OLIVEIRA; MOLICA, 2017)

2.1.2 Qualidade e Poluição das Águas

A qualidade da água é tão importante quanto mensurar a quantidade de água disponível. Nos últimos 50 anos, a qualidade da água vem se deteriorando de forma crescente, este fator é desencadeado pela complexidade de usos múltiplos da água pelo homem, que acarretam em degradação ambiental significativa e diminuição na disponibilidade de água com qualidade, devido à poluição da mesma. (GRASSI, 2001; PEREIRA, 2004)

Poluição é toda e qualquer forma de alteração das características e propriedades naturais, quer sejam físicas, químicas ou biológicas, que possa ocorrer no meio ambiente. Essa poluição pode tornar o ambiente impróprio para a saúde, inconveniente para o bem-estar público e pode ser danoso à fauna e à flora. (GRASSI, 2001; ARCHELA et al, 2003)

2.1.2.1 Poluição Química

A poluição química é gerada pela contaminação do meio ambiente por produtos químicos, e esses produtos podem se classificar como (PEREIRA, 2004):

- a) Biodegradáveis: produtos químicos que após certo tempo são decompostos pela ação de microrganismos;

- b) Persistentes: produtos químicos que permanecem um longo tempo no meio ambiente e nos organismos vivos, podendo causar graves problemas como a contaminação de peixes e alimentos.

2.1.2.2 Poluição Física

Poluição física é caracterizada por alterar as propriedades físicas da água, e as principais são (PEREIRA, 2004):

- a) Poluição térmica: ocorre a partir do lançamento de água aquecida nos rios proveniente de processos de refrigeração em refinarias, usinas termoelétricas e siderúrgicas;
- b) Poluição por resíduos sólidos: são sólidos provenientes de esgoto doméstico e industrial e da erosão de solos. Esses sólidos podem ser ainda suspensos, coloidais e/ou dissolvidos.

2.1.2.3 Poluição Biológica

A água pode ser contaminada por organismos patogênicos, existentes nos esgotos. Sendo assim, ela pode conter (PEREIRA, 2004):

- a) Bactérias: provocam infecções epidérmicas, intestinais e endêmicas (cólera, leptospirose, febre tifoide);
- b) Protozoários: causam amebíase e giardíase;
- c) Vírus: provocam infecções nos olhos e hepatites;
- d) Vermes: causam esquistossomose e outras infestações.

2.2 EFLUENTES

Efluentes são despejos líquidos oriundos de atividades humanas e industriais, que quando despejados em recursos hídricos sem tratamento prévio podem causar contaminação dos corpos d'água e do solo, afetando a fauna e a flora. (OLIVEIRA; MOLICA, 2017)

Para que os efluentes possam ser lançados em corpos d'água ou reutilizados, os mesmos devem atender a padrões estabelecidos por normas, resoluções, legislações, entre outros. A nível nacional existe a Resolução CONAMA nº 357/2005, que dispõe sobre a classificação de corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, assim como estabelece os padrões e condições de lançamento de efluentes (BELTRAME; LHAMBY; BELTRAME, 2016)

2.2.1 Efluentes Domésticos

Os efluentes domésticos são provenientes de residências, comércios, hotéis, casas de diversão, clubes e centros comerciais. Se caracterizam por águas residuárias contaminadas, principalmente, por fezes animais e humanas, restos alimentares e sabões e detergentes. Esgotos domésticos causam dois tipos de contaminação das águas (ARCHELA et al., 2003):

- a) Contaminação por bactérias: basicamente provocada por coliformes presentes nas fezes humanas, causadores da grande incidência de diarreias e infecções;
- b) Contaminação por substâncias orgânicas de difícil degradação como, por exemplo, detergentes, que como efeitos secundários destroem as células dos microrganismos aquáticos e impedem a oxidação microbiológica de materiais biodegradáveis presentes nos esgotos. Também reduzem a absorção de oxigênio, diminuindo a velocidade de autodepuração dos rios.

2.2.2 Efluentes Industriais

Os efluentes industriais são originados nos mais diversificados processos de industrialização e, historicamente, têm sido um importante fator de degradação ambiental. O despejo desses efluentes, tanto na rede de esgoto a ser tratada quanto nos corpos d'água, sem o devido tratamento prévio, causa sérios problemas ambientais e sanitários. Os principais poluentes de origem industrial são (ARCHELA et al., 2003):

- a) Contaminação por compostos orgânicos: compostos fenólicos representam um dos principais poluentes de águas residuárias de origem industrial. São oriundos de indústrias químicas e farmacêuticas e de esgotos hospitalares que, mesmo com baixas concentrações, alteram a potabilidade da água e o sabor dos peixes contaminados. Também outro exemplo de resíduo contaminante são os detergentes para limpeza de equipamentos, que afetam principalmente a fauna dos corpos receptores;
- b) Contaminação por compostos inorgânicos: metais pesados são os principais compostos inorgânicos que ameaçam a integridade dos corpos d'água, oriundos de indústrias químicas e farmacêuticas, indústrias de fertilizantes, usinas siderúrgicas e atividades de mineração.

2.3 MICROPOLUENTES EMERGENTES

São denominados micropoluentes emergentes todos os contaminantes que se disponibilizam na água em concentrações muito baixas, na faixa de $\mu\text{g/L}$ e ng/L , com a sua toxicidade aquática a organismos terrestres ainda relativamente desconhecida. O uso do termo micropoluentes emergentes não se refere necessariamente ao fato de suas descobertas serem recentes, mas sim ao fato de ser um grupo com características peculiares, que os tornam importantes no quesito ambiental em razão dos níveis crescentes de utilização e contaminação. Logo, alguns grupos de substâncias que não são considerados problemáticos no momento podem se tornar altamente indesejáveis no futuro. (SOUZA, 2011; VETTORELLO et al., 2017)

Alguns desses compostos podem causar alterações no sistema endócrino nos animais e nos homens, mesmo em baixíssimas concentrações, sendo conhecidos como interferentes endócrinos. Dentre os efeitos destes compostos, se destaca a capacidade deles de interferir em mecanismos regulados por hormônios, além de provocarem efeitos em níveis residuais ou traços. (SILVA et al., 2016)

2.3.1 Classificação de Micropoluentes Emergentes

Micropoluentes emergentes compreendem uma gama de compostos presentes em medicamentos, detergentes, desinfetantes, pesticidas, tintas, corantes, conservantes, produtos para cuidados pessoais, etc. que podem ser encontrados em esgoto, sedimentos, corpos receptores, águas de abastecimento e lodo biológico. Essas substâncias podem causar diferentes impactos no meio ambiente e representam risco para a saúde pública. Alguns exemplos de micropoluentes emergentes são mostrados na Tabela 1. (SOUZA, 2011)

Tabela 1 - Micropoluentes emergentes com suas subclasses e fontes.

Categoria	Subclasse	Fonte
Fármacos	Drogas (anti-inflamatórios, anticonvulsivos, antibióticos, estimulantes, analgésicos e outros)	Esgotos domésticos, efluentes de hospital, escoamento CAC*, aquicultura
Produtos de cuidado pessoal	Fragrâncias, desinfetantes, filtros solares, repelentes de insetos e outros	Esgotos doméstico
Hormônios esteroides	Estrogênios	Esgoto doméstico, escoamento CAC
Surfactantes	Surfactantes não iônicos	Esgoto doméstico, efluente industrial
Químicos industriais	Retardantes de chama	Esgoto doméstico, efluentes industriais
Agrotóxicos	Inseticidas, herbicidas, fungicidas e outros	Esgoto doméstico, escoamento superficial em áreas agrícolas

Fonte: VETTORELLO et al (2017).

*CAC: Criadouro de animais confinados.

2.3.2 Fármacos

Os fármacos são indispensáveis para o tratamento de enfermidades e de extrema importância para a melhoria da qualidade de vida e reestabelecimento da saúde. Dentre as principais classes de fármacos com maior consumo mundial destacam-se as mostradas na Tabela 2. (BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2016)

Tabela 2 - Principais classes terapêuticas e compostos consumidos mundialmente.

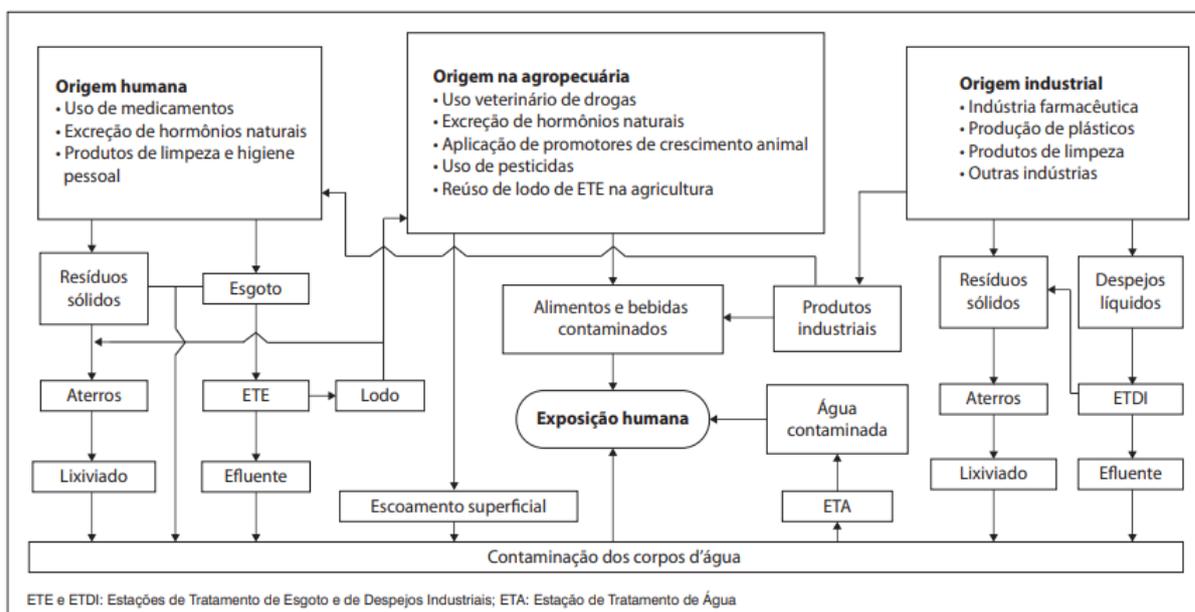
Classe terapêutica dos fármacos	Exemplo de composto
Antibiótico	Amoxicilina; ampicilina; ciprofloxacina; cefalexina; cefotaxima; claritromicina; cloranfenicol; eritromicina; metronidazol; ofloxacina; penicilina; sulfametoxazol; tetraciclina.
Analgésico	Paracetamol; fenoprofeno; codeína; metamizol.
Anti-inflamatório	Ácido acetilsalicílico; ácido mefenâmico; carprofeno; diclofenaco; ibuprofeno; loxoprofeno; naproxeno.
Drogas psiquiátricas	Antipirina; carbamazepina; clonazepam; diazepam; fluoxetina; sertralina; venlafaxina.
Reguladores lipídicos	Acebutolol; ácido clorofíbrico; bezafibrato; ácido fenofíbrico; genfibrozila.
Betabloqueadores/Anti-hipertensivos	Atenolol; ácido amido; betaxolol; clorotiasida; furosemida; hidroclorotiazida; propranolol; timolol; valsartana.
Contraceptivos hormonais	Etinilestradiol; glicazida; metformina.

Fonte: Adaptado de BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI (2016).

Geralmente, ao ingerir fármacos, os seres humanos e animais apresentam baixa capacidade de absorção dos compostos, aproximadamente 25% para o caso do corpo humano. Logo, esses residuais ao serem excretados pelos organismos no meio ambiente, podem ser transformados, permanecer inalterados ou ainda ser conjugados em outras moléculas polares que podem ativar ou inativar o fármaco. (BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2016)

A partir das informações dadas, é provável que a água considerada potável esteja contaminada por compostos que ainda não foram registrados pela legislação, podendo ser altamente nocivos aos corpos receptores e à saúde humana. Recomenda-se a utilização de tratamentos separados para estes efluentes, a fim de evitar a mistura com os esgotos urbanos, a Figura 3 mostra um fluxograma estimado do destino dos fármacos. (VETTORELLO et al., 2017)

Figura 3 - Rotas de contaminação e exposição humana aos fármacos e desreguladores endócrinos.

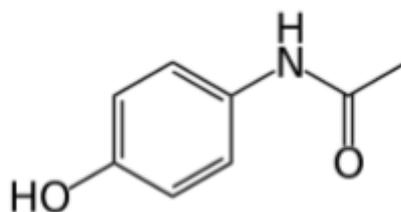


Fonte: AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO (2013).

2.3.2.1 Acetaminofeno: Paracetamol

O acetaminofeno, popularmente conhecido como paracetamol, é um analgésico-antipirético derivado do *p*-aminofenol que possui ação anti-inflamatória baixa, analgésica média e antipirética alta. Atualmente, é o analgésico mais utilizado, sendo um medicamento de fácil acesso pois possui venda livre e é comercializado na forma de cápsulas, drágeas, comprimidos, gotas ou solução, xaropes, pós e pastilhas, sozinho ou em associações. Sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 4 e algumas propriedades do fármaco estão disponíveis na Tabela (OLIVEIRA, 2016, SEBEN et al., 2010)

Figura 4 - Estrutura molecular do paracetamol.



Fonte: OLIVEIRA (2016).

Tabela 3 - Propriedades do paracetamol.

Nome comercial	Nomenclatura IUPAC	Fórmula química	Massa molar	Aspecto
Paracetamol	N-(4-hidroxifenil)etanamida	C ₈ H ₉ NO ₂	151,17 g.mol ⁻¹	Pó branco

Fonte: OLIVEIRA (2016).

O paracetamol é metabolizado especialmente pelo fígado (90-95%) e cerca de 90% do fármaco é excretado na urina em até 24 horas. Este fármaco, assim como outros, é formulado para ter um modo específico de ação e ser persistente, visando manter sua estrutura química por tempo suficiente para cumprir sua ação terapêutica, resultando em uma alta persistência no ambiente. A concentração aproximada do paracetamol encontrado em corpos d'água é da ordem de ng.L⁻¹. (FURTADO, 2015)

2.4 ECOTOXICOLOGIA

Ecotoxicologia é o ramo da toxicologia que investiga efeitos tóxicos de poluentes químicos nos ecossistemas, envolvendo desde sua entrada no ambiente até as implicações causadas nos organismos, comunidades e populações expostas. Estudos mais aprofundados desses poluentes se fazem necessários, a fim de que seus potenciais riscos possam ser minimizados e medidas possam ser efetivadas, de modo a minimizar seus prováveis impactos. (NEPOMUCENO, 2017; SILVA et al., 2015)

Dos ecossistemas suscetíveis à poluição, os ambientes aquáticos se apresentam como altamente vulneráveis, uma vez que sua cadeia alimentar é bem delimitada e sem muita influência da cadeia alimentar terrestre, ocasionando o aumento da tendência de acumulação de contaminantes persistentes. Dessa forma, ensaios ecotoxicológicos se fazem importantes como uma ferramenta para análise do risco ambiental de substâncias químicas e no monitoramento desses ecossistemas. (NEPOMUCENO, 2017)

2.4.1 Ensaios Ecotoxicológicos

Apenas os resultados das análises químicas não retratam o impacto ambiental causado pelos poluentes porque não mostram os efeitos causados no ecossistema. Somente sistemas biológicos podem detectar os efeitos tóxicos das substâncias. A aplicação de testes de ecotoxicidade na análise ambiental é abrangente e sua importância aumenta na proporção que cresce a complexidade de transformações químicas no meio ambiente. (MAGALHÃES; FERRÃO, 2008)

A realização de ensaios ecotoxicológicos considera, basicamente, a exposição de alguns tipos de organismos-teste, os bioindicadores, a amostras de água, por um período de tempo padronizado para cada tipo de avaliação. Nesses bioensaios, é possível verificar danos aos organismos estimando-se a extensão dos seus impactos no meio ambiente e nos seres humanos. (GUIMARÃES, 2014; SILVA et al., 2015)

Os organismos-teste cultiváveis em laboratório, tais como microcrustáceos (*Daphnia similis* e *Ceiodaphnia dubia*), peixes (*Danio rerio* e *Pimephales promelas*) e microalgas (*Pseudokirchneriella subcaptata*) são os mais utilizados no Brasil na realização de ensaios ecotoxicológicos. (ARENZON; NETO; GERBER, 2011; GUIMARÃES, 2014)

2.4.1.1 *Artemia salina*

Artemia salina é um microcrustáceo da ordem Anostraca, como mostrado na Figura 5, que vive em lagos de água salgada e salinas de todo o mundo e serve como alimento vivo para os peixes. Esta espécie é adaptada para sobrevivência em corpos d'água que sofrem variações sazonais consideráveis, podendo tolerar salinidades de 3,5 a 70%. (MOREIRA, 2013; VITORINO, 2015)

Figura 5 - Microcrustáceo de água salgada *Artemia salina*.



Fonte: MOREIRA (2013).

Por serem facilmente manipuláveis em laboratório, oferecem possibilidades de estudo em diversos estágios de desenvolvimento, de náupilos até adultos. Artêmias são consideradas um modelo confiável e confortável para testes e experimentos, seu uso em ensaios de laboratório pode determinar a toxicidade de alguma substância através da estimativa da dose letal para 50% de uma população (DL_{50}). O primeiro trabalho que cita o uso do camarão marinho em bioensaios foi publicado em 1956 por Michael et al. e, desde então, diversos artigos têm sido reportados na literatura em estudos ambientais. (SILVA, 2012; VITORINO, 2015)

Os ovos de *Artemia salina* são comercializados em lojas de animais por um baixo custo e, quando colocados em água marinha, eclodem dentro de 48h gerando quantidade de larvas para o uso experimental. (MOREIRA, 2013)

2.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES

O efluente produzido possui características de acordo com sua origem, seja doméstica ou industrial. O tratamento deste efluente consiste na remoção dos principais poluentes presentes em águas residuárias, a fim de que retornem ao corpo hídrico sem alteração da sua qualidade e obedecendo as legislações ambientais vigentes. (SCHLUSAZ, 2014)

Os processos de tratamento de efluentes são os mais variados e sua aplicação deve considerar uma série de fatores, tais como eficiência, simplicidade, segurança, custos de construção e operação, espaço requerido, formação de lodo e impacto no meio receptor. Os níveis do sistema de tratamento de efluentes são divididos em preliminar, primário, secundário e terciário e pode ser visto em resumo na Tabela 4. (MACHADO, 2013; SCHLUSAZ, 2014)

Tabela 4 - Classificação dos tratamentos de efluentes.

Preliminar	Primário	Secundário	Terciário
Gradeamento/desarenação /medidores de vazão	Coagulação/floculação/ sedimentação/flotação	Processos biológicos	Processos biológicos ou físico-químicos avançados
Remoção de sólidos grosseiros, areia, óleos e gorduras	Remoção de sólidos suspensos	Remoção de sólidos dissolvidos	Remoção de poluentes em concentrações residuais
Aumenta a eficiência de operação e desinfecção			

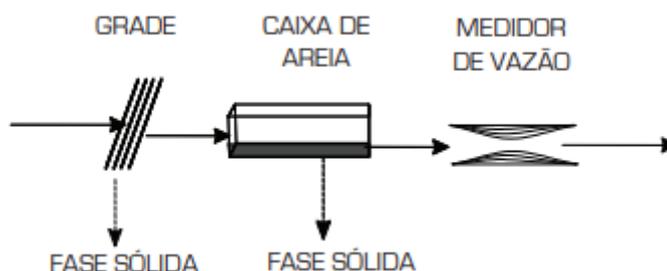
Fonte: BELTRAME; LHAMBY; BELTRAME (2016).

2.5.1 Tratamento Preliminar

O tratamento preliminar tem a função de reter sólidos grosseiros do sistema e é constituído apenas por processos físicos, como mostrado na Figura 6. Nesta etapa ocorre a remoção de materiais em suspensão, através do uso de sistema de gradeamento, e a separação da água residual de areia, desarenação. O objetivo deste tratamento está na proteção dos dispositivos de transporte como bombas e tubulações, proteção das unidades de tratamento seguintes e a proteção dos corpos receptores. (BAIRD, 2002; VON SPERLING, 1996)

Na desarenação ocorre a remoção de areia por sedimentação na caixa de areia, onde os grãos de areia com maiores densidade e dimensões vão para o fundo do tanque, enquanto a matéria orgânica, de sedimentação lenta, continua em suspensão e é tratada nos próximos níveis. No tratamento preliminar também está presente calhas de dimensões padronizadas, que atuam como medidor de vazão do efluente. (SCHLUSAZ, 2014)

Figura 6 - Fluxograma do tratamento preliminar.



Fonte: ReCESA (2008).

2.5.2 Tratamento Primário

Após passar pelo tratamento preliminar, o efluente ainda contém sólidos em suspensão não grosseiros, que podem ser removidos em unidades de sedimentação, reduzindo também a matéria orgânica contida no efluente. Esta etapa pode compreender as atividades de sedimentação, flotação, decantação e digestão de sólidos. (ReCESA, 2008; SCHLUSAZ, 2014)

Os sólidos sedimentáveis são retirados através de mecanismos físicos, o efluente flui vagorosamente permitindo que os sólidos em suspensão com maior densidade sedimentem gradualmente no fundo. Os materiais com menor densidade, como graxas e óleos, são removidos na superfície. A eliminação média do DBO nesta etapa é de 30%. (SAAE, 2006)

2.5.3 Tratamento Secundário

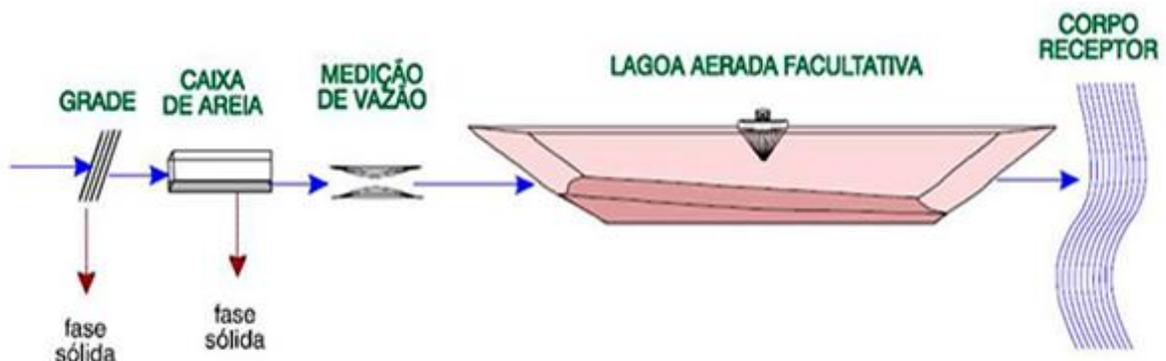
O tratamento secundário tem o objetivo de remover do efluente sólidos, matéria orgânica em suspensão (DBO suspensa), matéria orgânica dissolvida (DBO solúvel) e nutrientes como fósforo e nitrogênio. Esta etapa é constituída por mecanismos puramente biológicos, realizada por reações bioquímicas dos microrganismos. (BAIRD, 2002)

Diversos tipos de microrganismos fazem parte do processo, dentre eles bactérias, fungos e protozoários. Quanto ao funcionamento deste processo biológico, este se dá a partir do contato entre os microrganismos e a matéria prima presente no efluente, de forma que a mesma sirva de alimento aos microrganismos, onde o produto obtido dependerá se o processo é aeróbio ou anaeróbio. Terminado o tratamento secundário, a eliminação de DBO do efluente deve alcançar 90%, que na maioria dos casos pode ser admitido no meio ambiente receptor. (BELTRAME; LHAMBY; BELTRAME, 2016; SAAE, 2006; SCHLUSAZ, 2014)

2.5.3.1 Tratamento Aeróbio

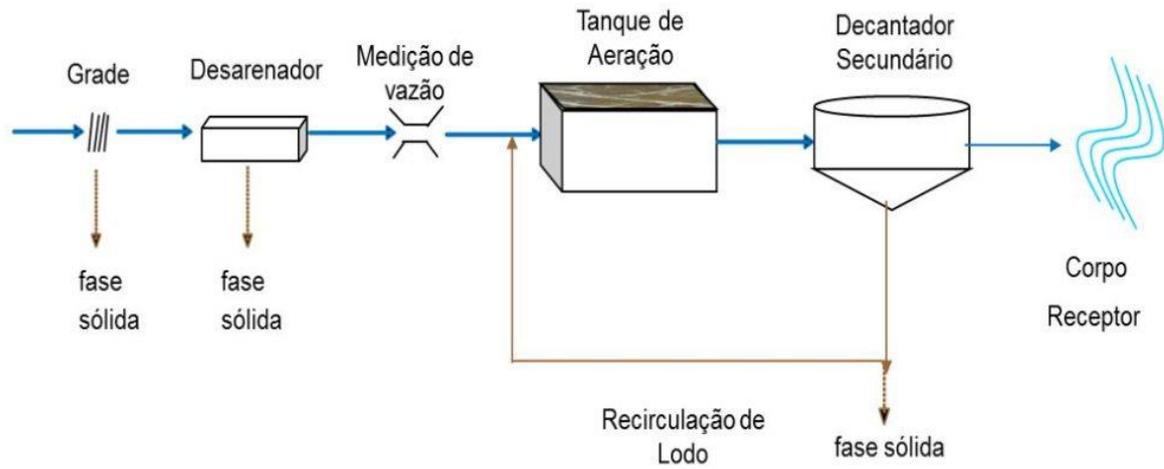
O tratamento aeróbio tem como principal característica a utilização de oxigênio para a conversão da matéria orgânica carbonácea em gás carbônico, ocorrendo a liberação de energia no final do processo. Os principais tipos de sistemas de tratamento biológico são as lagoas aeradas e o lodo ativado, como mostrado nas Figuras 7 e 8. Cerca de 40 a 50% da matéria orgânica que entra no sistema é convertida em gás carbônico, e uma porcentagem de lodo de 50 a 60% é produzida. (DOMINATO, 2011)

Figura 7 - Sistema de lagoa aerada facultativa.



Fonte: TRATAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS (2015).

Figura 8 - Sistema de lodo ativado.

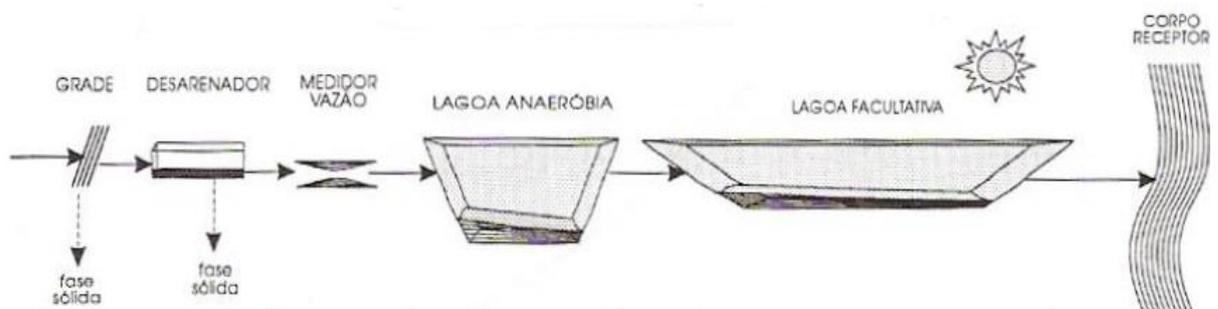


Fonte: LERVOLINO (2019).

2.5.3.2 Tratamento Anaeróbio

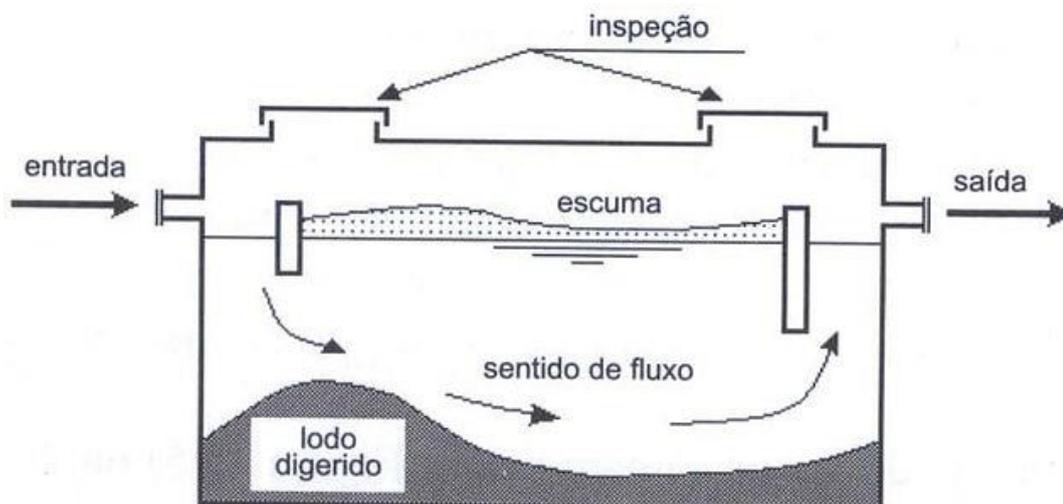
No tratamento anaeróbio a matéria carbonácea é convertida em gás carbônico e metano. Os sistemas anaeróbios mais utilizados são as lagoas anaeróbias e os tanques sépticos, como mostrado nas Figuras 9 e 10. Diferente do sistema aeróbio, a maior parte do efluente é convertido em biogás (de 70 a 90%), o qual é removido da fase líquida, e apenas uma pequena quantidade (de 5 a 15%) é convertida em biomassa microbiana. A desvantagem desse tipo de tratamento é que o mesmo não possui uma boa eficiência na remoção de microrganismos patogênicos, necessitando obrigatoriamente de um pós-tratamento. (DOMINATO, 2011)

Figura 9 - Sistema de lagoa anaeróbia seguida por lagoa facultativa.



Fonte: FREIRE (s/d).

Figura 10 - Sistema de tanque séptico.



Fonte: RIBEIRO (2016).

2.5.4 Tratamento Terciário

O tratamento terciário é definido como um tratamento adicional para substâncias remanescentes do tratamento secundário. Embora até o nível secundário possa ser removido de 90 a 99% de microrganismos, sua eficiência algumas vezes não é suficiente para atingir exigências existentes. (TOSETTO, 2005)

O tratamento terciário tem o objetivo de remover poluentes mais específicos, ou ainda, a remoção complementar de poluentes que não foram suficientemente removidos durante o tratamento secundário. Em relação a este nível de tratamento de efluentes, pouquíssimas estações adotam o mesmo, alguns exemplos de tratamento terciário são troca iônica, osmose reversa e Processos Oxidativos Avançados (POA). (BELTRAME; LHAMBY; BELTRAME, 2016; SAAE, 2006)

2.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se baseiam na geração de radicais livres, especialmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Este radical reage rápida e indiscriminadamente com diversos compostos orgânicos de diferentes formas, tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de diversos compostos poluentes em poucos minutos. O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, originando uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas, como H_2O e CO_2 (Equação 01). (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014)



A produção do radical hidroxila pode ocorrer através da aplicação de radiação UV ou pela utilização de agentes oxidantes fortes tais como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ozônio (O₃), bem como por possibilidades de combinações entre radiação e os agentes oxidantes. Além disso, o radical também pode ser gerado por oxidação eletroquímica e/ou ultrassom. (ARAÚJO et al., 2016)

O radical hidroxila tem potencial de redução (E°) superior aos das demais espécies oxidantes, como pode ser observado na Tabela 5, podendo levar a mineralização de vasta faixa de espécies orgânicas em efluentes, de acordo com as condições operacionais. (ARAÚJO et al., 2016)

Tabela 5 - Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.

Espécie	E° (V)
Radical Hidroxila, HO•	+2,80
Ozônio, O ₃	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H ₂ O ₂	+1,77
Hipoclorito, ClO•	+1,43
Radical Peridroxil, HO ₂ •	+1,42
Cloro, Cl ₂	+1,36
Oxigênio, O ₂	+1,23

Fonte: ARAÚJO et al. (2016).

Os principais POAs são químicos, fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos, como mostrado na Tabela 6. Em muitas combinações de POAs existem efeitos de sinergia, logo, há uma melhora na eficiência que é maior que a soma das duas ou mais técnicas utilizadas separadamente. (SILVA, 2007)

Tabela 6 - Classificação de POAs e exemplos.

Classificação de POAs	Exemplo
Químicos	Fenton
Fotoquímicos	H ₂ O ₂ /UV O ₃ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton Fotocatálise heterogênea
Sonoquímicos	US O ₃ /US H ₂ O ₂ /US Fotocatálise/US
Eletroquímicos	Sono-Fenton Oxidação Anódica Eletro-Fenton Fotoeletron-Fenton Sonoeletroquímico Sonoeletro-Fenton

Fonte: PRÓPRIA.

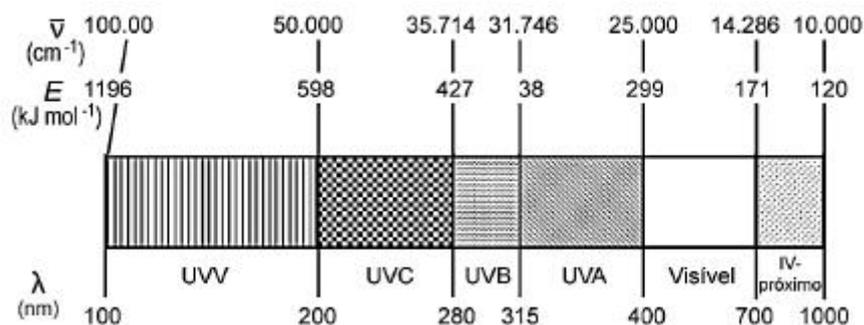
Algumas das vantagens dos POAs são que estes mineralizam o poluente e não apenas se transferem de fase; podem ser utilizados com outros processos (pré e pós tratamento); tem forte poder oxidante, com elevada cinética de reação; usando oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos; entre outros. (SILVA, 2007)

2.6.1 Fotólise Direta

A fotólise direta ocorre quando um composto absorve luz e se torna instável, originando subsequente decomposição. Durante o processo de fotólise direta a radiação absorvida é utilizada para produzir estados eletronicamente excitados das espécies fotossensíveis, dando início ao processo de desativação. (HENRIQUES, 2009)

Segundo Parsons (2004), a fotólise direta se baseia na irradiação de raios UV na matriz aquosa contendo o contaminante, que se estende entre 200 e 400 nm no espectro eletromagnético. A radiação UV está compreendida entre a luz visível e os raios-X, e podem ser divididas entre UV – vácuo (100 – 200 nm), UVC (200 – 280 nm), UVB (280 – 315 nm) e UVC (315 – 400 nm). A Figura 11 mostra o espectro eletromagnético de 100 a 1000 nm. (BERTOLDI, 2017)

Figura 11 - Espectro de radiação eletromagnético.



Fonte: BERTOLDI (2017).

Segundo Azevedo (2018), na primeira etapa (Equação 02) da reação há a formação do estado excitado (RX) no momento em que a espécie absorve a radiação UV, resultando na degradação da carga orgânica a partir desse estado excitado. A segunda etapa (Equação 03) da reação ocorre quando há uma transferência de elétrons no seu estado fundamental, isso acontece apenas pela alta reatividade de espécies presentes na reação.



O fluxo de fótons necessários para dar início ao processo pode ser fornecido pela luz solar ou por lâmpadas artificiais. Há uma ampla variedade de fontes artificiais de radiação: lâmpadas simuladoras solares, lâmpadas negras, germicidas e outras. As mais comuns são as lâmpadas de mercúrio de alta, média e baixa pressão, e as lâmpadas de xenônio que geram radiação UV. (BERTOLDI, 2017; MOTA, 2010)

A utilização da radiação UV, já é bem estabelecido no processo de desinfecção de águas para consumo e é uma tecnologia crescente na purificação de efluentes, sendo eficiente na inativação de organismos patogênicos tais como vírus e bactérias. Além desta utilidade, a radiação vem sendo empregada para estudar a degradação de fármacos em águas superficiais e rios. (HENRIQUES, 2009; OLIVEIRA, 2013)

2.6.2 H₂O₂/UV

O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é um agente oxidante poderoso com potencial de oxidação de 1,77 V, disponível comercialmente, muito solúvel em água e termodinamicamente estável. Devido a sua alta aplicabilidade sua produção tem aumentado no decorrer dos anos, o peróxido é utilizado em branqueamento de papel, na produção de água potável, metalurgia,

indústrias petroquímicas, entre outros. Pode ser utilizado sozinho, por exemplo, na oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos ou combinado com outros oxidantes como outros catalisadores ou radiação UV para melhor eficiência. (FURTADO, 2015)

A peroxidação assistida por radiação UV ou peroxidação fotoassistida é o método de POA mais simples, o qual se baseia na quebra homolítica da molécula de H₂O₂ sob irradiação ultravioleta (UV), em comprimentos de onda menores que 300 nm, gerando radicais hidroxila conforme a Equação 04. (TROVÓ, 2009)



Este método, além de ser o mais simples, é também um dos mais antigos e eficientes utilizados na degradação de contaminantes presentes em águas e efluentes. Quando o peróxido é combinado com radiação ultravioleta, o processo se torna mais eficiente que os processos separados, uma vez que há grande produção de radicais hidroxila. (FURTADO, 2015, KATSUMATA, 2014)

Considerando-se que a concentração de fármacos encontrados em águas e efluentes de ETE é baixa, a aplicação da peroxidação fotoassistida para sua degradação pode ser efetiva sem a utilização de altas concentrações do oxidante. A degradação de fármacos como diclofenaco, carbamazepina e paracetamol foi estudada em concentrações que variaram de 1,51 a 296 mg.L⁻¹, atingido a degradação total dos fármacos e a remoção de carbono orgânico total (COT) da ordem de 40% de 5 a 90 min. (MELO et al., 2009)

A grande vantagem do processo de peroxidação fotoassistida é a não geração de resíduos ao final do processo em comparação a outros processos como fotocatalise, Fenton e ozonização, onde se fez necessária a remoção do TiO₂, O₃ e ferro antes do descarte, se mostrando um processo muito viável. (TROVÓ, 2009)

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 REATOR DE FOTÓLISE UV

Os experimentos foram realizados utilizando um reator tubular, construído por Lisboa (2017), para a degradação do fármaco. O reator se encontra no Laboratório de Engenharia Química localizado na Escola Superior de Tecnologia (EST) da Universidade do Estado do Amazonas (UEA), como mostrado na Figura 12, e é composto por:

- Um reator cilíndrico de titânio com diâmetro interno de 6,9 cm, comprimento de 103,0 cm e volume útil de 1,16 L;
- Um balde graduado de polipropileno transparente com capacidade de 8 L da marca J. Prolab;
- Sistema de radiação UV constituído por uma lâmpada ultravioleta da marca UV-BRAVO, modelo 602807 Trojan UVMAX F, do tipo germicida de 103 W no comprimento de onda de 254 nm;
- Sistema de bombeamento composto por uma eletrobomba centrífuga de 127 V, 60 Hz e 34 W;
- Sistema de medição de vazão composto por um rotâmetro de PVC da marca Wesser com faixa de vazão de 100 a 1200 L/h.

Figura 12 - Reator de fotólise UV empregado na degradação do fármaco.



- (1) Reator
- (2) Tanque
- (3) "T"
- (4) Rotâmetro
- (5) Eletrobomba
- (6) Jogo de válvulas
- (7) Fonte estabilizadora

Fonte: LISBOA (2017).

3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar a degradação do fármaco paracetamol (acetaminofeno) no reator tubular, foi estudada a influência das variáveis tempo e vazão pelos métodos de fotólise direta e peroxidação assistida por radiação UV (H_2O_2/UV). Os parâmetros estudados foram separados em nível inferior e superior, utilizando planejamento fatorial de dois níveis com triplicata no ponto central, segundo parâmetros e níveis mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros e níveis do planejamento experimental utilizado para avaliar a degradação do paracetamol.

Parâmetro	Limite inferior (-)	Ponto central (0)	Limite superior (+)
Tempo (min)	60	90	120
Vazão (L/h)	125,00	250,00	375,00

Fonte: PRÓPRIA.

A Tabela 8 mostra a distribuição da matriz de planejamento experimental em variáveis codificadas.

Tabela 8 - Matriz de planejamento experimental codificada.

Experimento	Tempo	Vazão
1	-	+
2	+	+
3	-	-
4	+	-
Ponto central	0	0
Ponto central	0	0
Ponto central	0	0

Fonte: PRÓPRIA.

No total foram realizados 14 experimentos para avaliar a degradação do paracetamol, obedecendo o planejamento fatorial 2^2 com o ponto central em triplicata, sendo 7 pelo método de fotólise direta e 7 pelo método H_2O_2/UV .

3.3 PREPARO DE SOLUÇÕES

3.3.1 Preparo das Amostras Experimentais de Paracetamol

Foram pesados 20 comprimidos de paracetamol comercial, cada comprimido contendo 750 mg de fármaco, e tirado a média das massas. Em seguida, os comprimidos foram macerados com o auxílio de almofariz e pistilo até ser obtido um pó fino, seguido por armazenamento em frasco âmbar fora do alcance da luz, para evitar sua degradação precoce.

Para a obtenção das amostras experimentais de paracetamol com concentração de 15 mg.L^{-1} , pesou-se $0,1175 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ do pó fino e diluiu-se em 1 L de água destilada, levando a amostra ao ultrassom 40 kHz da marca UNIQUE por 45 minutos para dissolver o fármaco. Em seguida, transferiu-se a amostra para o balde graduado e diluiu-se com água destilada até a marcação de 7 L para se obter a quantidade desejada para a realização dos experimentos.

Cada amostra foi preparada no momento da realização dos experimentos e, para os experimentos pelo método H_2O_2/UV , após o preparo de cada amostra adicionou-se 7 mL de peróxido de hidrogênio 35% (v/v), totalizando 14 amostras experimentais de paracetamol de 7 L com concentração de 15 mg.L^{-1} .

3.3.2 Preparo das Amostras Analíticas de Paracetamol

A partir do pó fino obtido no item 3.3.1, pesou-se $0,0168 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ do fármaco e solubilizou-se com água destilada em um balão volumétrico de 1,0 L, obtendo-se uma solução de paracetamol com concentração de 15 mg.L^{-1} . A partir desta solução principal, foram realizadas diluições nas concentrações de 3,0; 6,0; 9,0; 12,0; 15,0 mg.L^{-1} , todas avolumadas para 50,00 mL em balões volumétricos de mesmo volume para a construção da curva analítica. Estes balões foram identificados e armazenados para serem analisados em espectrofotômetro.

3.4 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

Para avaliar a degradação do paracetamol foi necessária a construção da curva analítica, utilizando-se o método de espectrofotometria UV-visível, para avaliar o comprimento de onda da absorção máxima.

A solução analítica de paracetamol, bem como suas diluições obtidas no item 3.3.2, foram analisadas em espectrofotômetro SHIMADZU (UV-1800). Foram retirados 2 mL de cada amostra e inseridos em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm para fazer a leitura das soluções. A varredura foi realizada entre 190 e 400 nm, com resolução de 1 nm.

A absorbância máxima obtida para o paracetamol foi de 243 nm e a partir da leitura das diluições foi construída a curva analítica por meio de regressão linear.

3.5 EXECUÇÃO DOS EXPERIMENTOS

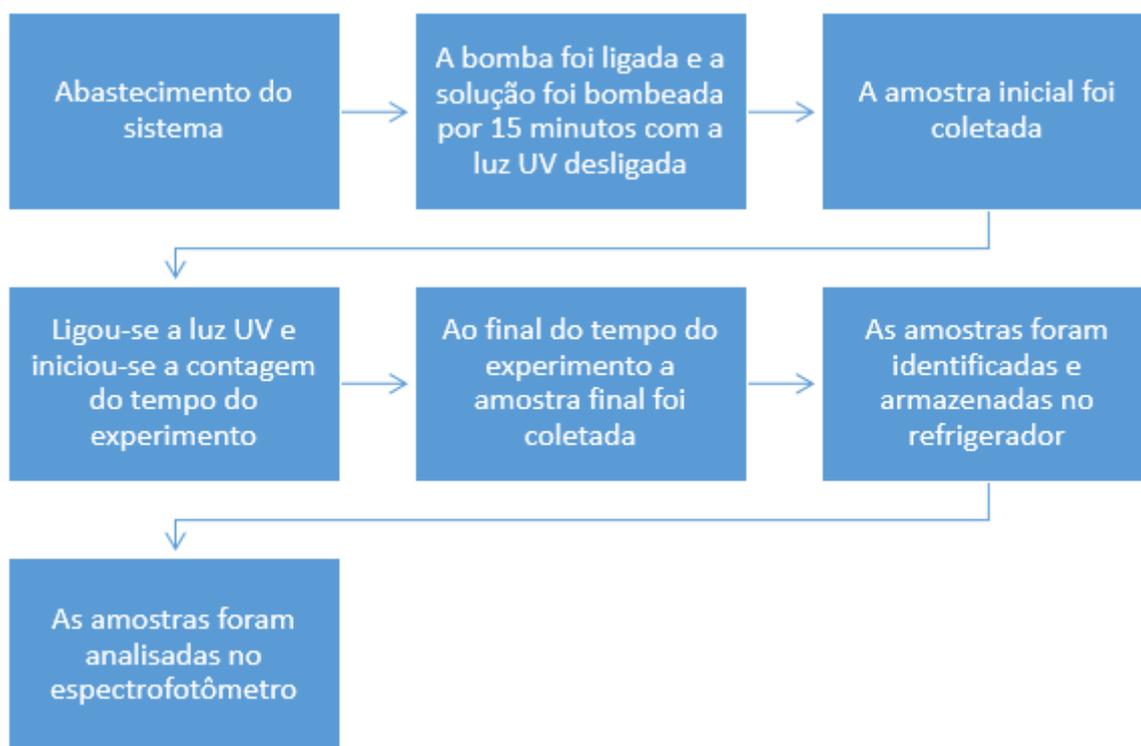
Os experimentos foram executados no reator de fotólise UV, descrito no item 3.1, e nas condições informadas pelo planejamento experimental de acordo com o item 3.2. O volume utilizado para a avaliação da degradação de paracetamol foi de 7 L e cada amostra foi preparada no dia da realização do experimento, conforme o item 3.3.1, para evitar a degradação precoce do fármaco.

A amostra inicial foi coletada após 15 minutos de funcionamento do sistema sem a luz UV. Após a coleta da amostra a lâmpada UV foi ligada imediatamente e a contagem do tempo foi iniciada. O tempo de cada experimento variou de acordo com o planejamento experimental e, ao final do experimento, o sistema foi desligado e a amostra final coletada.

No total foram realizados 14 experimentos e, entre cada ensaio, o reator foi lavado com água destilada para retirar qualquer resíduo de fármaco restante. As amostras foram identificadas e armazenadas para análise, com o intuito de avaliar a conversão/degradação real

de cada amostra, visto que devido ao fator de erro das amostras serem preparadas diretamente no balde graduado, inicialmente pode-se não ter a quantidade exata da concentração definida, segundo as metodologias apresentadas por Moraes (2015) e Azevedo (2018). A Figura 13 mostra como se deu o funcionamento do sistema.

Figura 13 - Fluxograma da realização dos experimentos.



Fonte: PRÓPRIA.

3.6 MÉTODO ANALÍTICO

As amostras coletadas no item 3.5 foram analisadas em espectrofotômetro SHIMADZU (UV-1800). Foi utilizada cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm para fazer a leitura das soluções. A leitura das amostras foi feita no comprimento de onda de 243 nm, que foi a absorbância máxima obtida para o paracetamol conforme o item 3.4.

Para as amostras dos experimentos pelo método de fotólise direta, a amostra em branco utilizada para análise foi de água destilada, enquanto que para as amostras dos experimentos pelo método H_2O_2/UV foi uma solução padrão de H_2O_2 em água destilada 0,1% v/v.

3.7 ANÁLISE DE TOXICIDADE FRENTE À *Artemia salina*

Os ensaios toxicológicos foram realizados apenas para o método de fotólise direta, pois em testes preliminares não foi possível realizar nos ensaios pelo método H₂O₂/UV uma vez que o peróxido remanescente nas soluções não foi retirado, levando à morte de todo o grupo, que será melhor abordado nos resultados.

3.7.1 Preparo do meio de cultivo

Para o cultivo dos ovos de *Artemia salina* foram pesados 3,800 g \pm 0,0001 g de sal marinho sintético seguido de solubilização em balão volumétrico de 1,00 L com água destilada, obtendo-se uma solução salina de 3,8%. Após a homogeneização da solução, foram pesados 0,0100 g \pm 0,0001 g de cistos de *Artemia salina* em balança analítica, que em seguida foram dispostos na solução salina.

A solução foi transferida para um béquer de 3 L. O béquer foi colocado em uma capela de exaustão com lâmpada fluorescente de 20 W ligada e sistema de aeração constante feito por um compressor de ar da marca Vigo Ar modelo 100, conforme mostrado na Figura 14, permanecendo na mesma por 48h e temperatura ambiente de 25 a 28 °C, a fim de realizar a eclosão dos ovos.

Figura 14 - Meio de cultivo para eclosão dos ovos de *Artemia salina*.



Fonte: PRÓPRIA.

3.7.2 Exposição dos Náuplios de *Artemia salina*

Após a eclosão dos ovos, os náuplios foram transferidos para tubos de ensaio, sendo distribuídas 15 larvas de *Artemia salina* em cada tubo. Foram adicionados 1,00 mL da solução de análise, em triplicata. No ensaio padrão, a solução de análise foi substituída por água destilada. Elaborou-se um sistema de aeração constante para evitar a mortalidade dos náuplios por falta de oxigenação. Nesse sistema os tubos foram mantidos por 24h sob iluminação de lâmpada fluorescente, conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Sistema para análise de toxicidade frente à *Artemia salina*.



Fonte: PRÓPRIA.

3.7.3 Análise dos Resultados

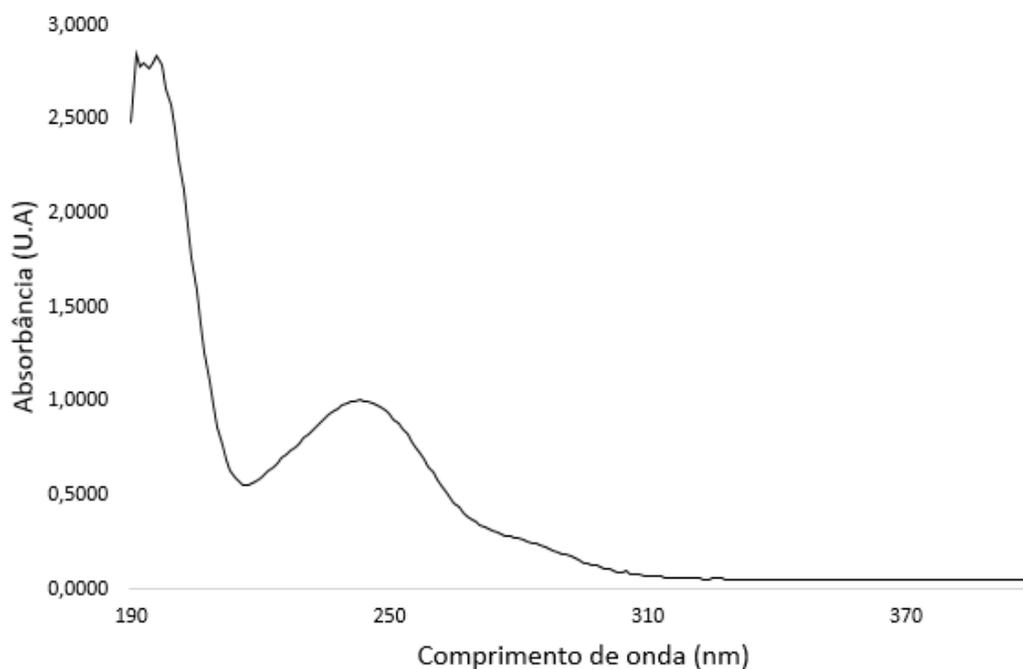
Após o período de exposição, foi contabilizado o número de larvas sobreviventes, tanto nos tubos de controle quanto nos tubos de tratamento, a fim de se determinar a concentração letal (CL_{50}), que é para valores de mortalidade superiores a 50%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CURVA ANALÍTICA VIA ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS

Após a varredura da solução analítica de paracetamol, conforme mostrado na Figura 16, obteve-se a absorbância máxima do paracetamol por meio do espectrofotômetro na região do UV-C, correspondente ao comprimento de onda de 243 nm e, a partir desse resultado, obteve-se a curva analítica do fármaco a fim de verificar a degradação/conversão real de cada amostra.

Figura 16 - Espectro de varredura do paracetamol entre os comprimentos de onda de 190 a 400 nm.



Fonte: PRÓPRIA.

A Tabela 9 mostra os resultados de absorbância obtidos de acordo com cada diluição analisada.

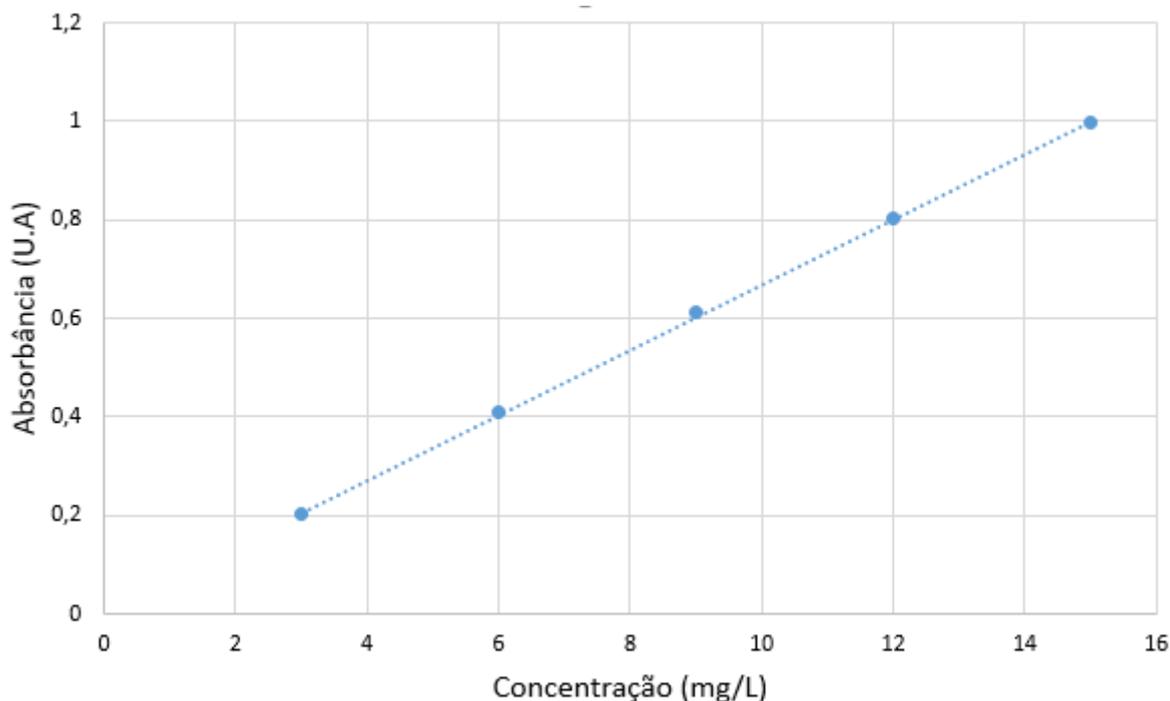
Tabela 9 - Valores de absorbância obtidos na análise das diluições de paracetamol.

Concentração (mg/L)	Absorbância (U.A)
15	0,997
12	0,803
9	0,611
6	0,408
3	0,201

Fonte: PRÓPRIA.

A curva analítica, mostrada na Figura 17, foi construída via regressão linear com o coeficiente de correlação R^2 de 0,9997, gerando a Equação 05, que fornece a correlação entre absorvância e concentração.

Figura 17 - Curva analítica do paracetamol com $R^2 = 0,9997$



Fonte: PRÓPRIA.

$$\text{Absorbância (U.A)} = 0,0662 \times \text{Concentração} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) - 0,0079 \quad (05)$$

4.2 DEGRADAÇÃO DE PARACETAMOL PELO MÉTODO DE FOTÓLISE DIRETA

Após a realização dos 7 experimentos pelo método de fotólise direta, as amostras iniciais e finais foram analisadas em espectrofotômetro e obteve-se a absorvância máxima para cada um dos ensaios e, com o auxílio da Equação 05, obteve-se a concentração inicial e final de cada amostra, a fim de obter-se a variável de resposta de degradação, definida pela Equação 06.

$$X = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (06)$$

Onde:

X – Conversão de degradação do paracetamol no tempo “t” (%)

C_0 – Concentração inicial de paracetamol na solução (mg.L^{-1})

C_t – Concentração de paracetamol na solução após um tempo “t”

A variável de resposta degradação facilita a comparação dos resultados obtidos com os resultados encontrados na literatura a partir de outros experimentos semelhantes. A Tabela 10 mostra as concentrações iniciais e finais de cada ensaio, segundo o planejamento experimental descrito no item 3.2, assim como a degradação obtida em cada experimento.

Tabela 10 - Concentrações das soluções de paracetamol antes e após tratamento por fotólise direta e degradações obtidas.

Ensaio	Absorbância inicial (U.A)	Concentração inicial (mg/L)	Absorbância final (U.A)	Concentração final (mg/L)	Degradação (%)
1	0,904	13,77	0,882	13,44	2,41
2	0,909	13,85	0,851	12,97	6,33
3	0,910	13,87	0,875	13,34	3,81
4	0,905	13,79	0,837	12,76	7,45
5	0,899	13,70	0,865	13,19	3,75
6	0,891	13,58	0,860	13,11	3,45
7	0,875	13,34	0,841	12,82	3,85

Fonte: PRÓPRIA.

A finalidade de se analisar a concentração inicial das amostras foi pelo fato de que as soluções experimentais foram preparadas em balde graduado, sendo um recipiente de baixa precisão, logo nenhuma das amostras apresentou 15 mg.L⁻¹ exatos na entrada do reator. Essa análise torna os dados de degradação para cada experimento mais confiáveis.

Em todos os ensaios houve degradação parcial do fármaco, sendo a menor no ensaio 1 (2,41%) e a maior no ensaio 4 (7,45%) seguido pelo ensaio 2 (6,33%). Os ensaios do ponto central apresentaram pouca diferença entre si e suas degradações foram melhores que do ensaio 1 e próximas do ensaio 3, indicando influência do tempo na degradação. A Tabela 11 relaciona os efeitos das variáveis de entrada estudadas no resultado da degradação, assim como dados sobre os níveis de confiança.

Tabela 11 - Resumo dos resultados obtidos para o planejamento experimental do paracetamol pelo método de fotólise direta.

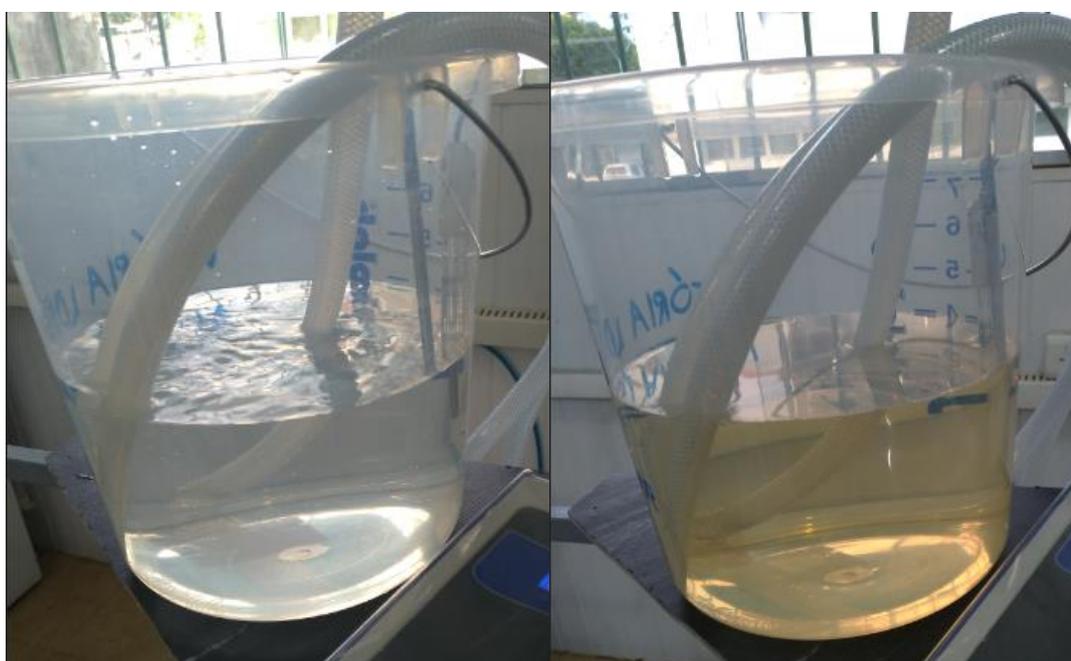
Fator	Efeito	Desvio padrão	t(3)	p	Limite inferior (95%)	Limite superior (95%)
Média global	4,43571	0,381636	11,62288	0,001368	3,22118	5,650251
(1)Vazão	-1,26000	1,009715	-1,24788	0,300605	-4,47336	1,953363
(2)Tempo	3,78000	1,009715	3,74363	0,033261	0,56664	6,993363
1 por 2	0,14000	1,009715	0,13865	0,898508	3,07336	3,352263

Fonte: PRÓPRIA.

O parâmetro p é uma probabilidade para medir a eficiência contra a hipótese nula onde a mesma é que não há associação entre o termo e a resposta, logo, as probabilidades inferiores fornecem maiores evidências contra a hipótese nula. Para uma confiabilidade de 95%, o valor de p aceitável é de 0,05 e quanto maior o valor de p , menos significativa é a variável.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 10 é possível observar que o tempo é a variável com maior efeito comparado com a vazão e a interação entre as duas, e também é a única variável significativa, apresentando o valor de p igual a 0,03. É possível observar o efeito dessa variável na Figura 18, que mostra a mudança de coloração ocorrida na realização dos ensaios 2 e 4, onde o tempo de reação foi de duas horas.

Figura 18 – Ensaio 4 antes e após a degradação por fotólise direta.



Fonte: PRÓPRIA.

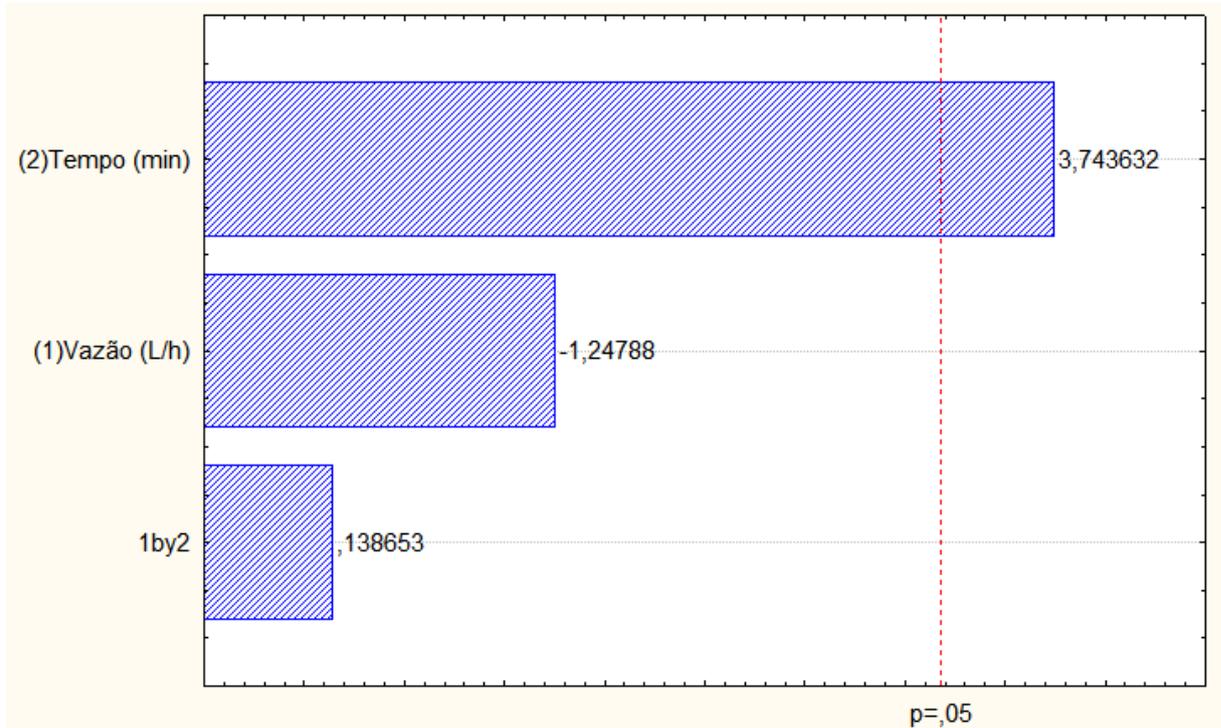
Por outro lado, a variável vazão e o efeito de interação entre tempo e vazão apresentam efeitos baixos, como mostra o valor de p desses itens, 0,30 e 0,89, respectivamente. Esse resultado mostra que além da variável vazão não ser significativa, a interação desta variável com o tempo ocasiona a redução da eficácia do mesmo.

Outro parâmetro utilizado para avaliar o efeito das variáveis é o $t(3)$. Para um nível de confiança de 95%, valores de $t(3)$ abaixo de 2,3534 são considerados não significativos na resposta do sistema. Das variáveis estudadas, apenas o tempo cumpre essa condição, e pode de fato ser considerada uma variável significativa na degradação do fármaco.

Os resultados da Tabela 11 podem ser melhor visualizados na Figura 19, que mostra o diagrama de Pareto, construído para esta avaliação em um nível de confiança de 95%. O

diagrama de Pareto utiliza o valor de p para mostrar de forma gráfica a significância das variáveis estudadas neste trabalho.

Figura 19 - Diagrama de Pareto para degradação de paracetamol pelo método de fotólise direta.

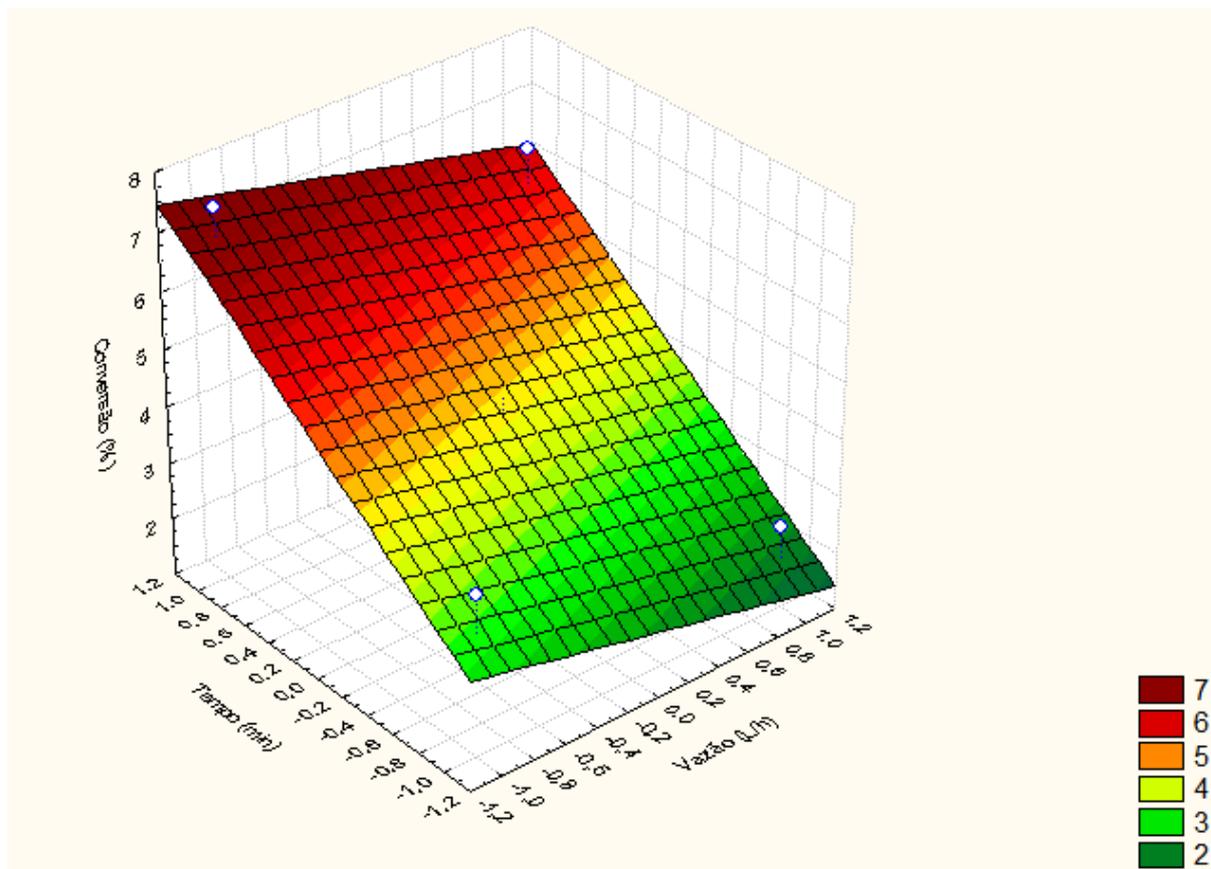


Fonte: PRÓPRIA.

Analisando o diagrama de Pareto, o único fator significativo para a degradação do paracetamol pelo método de fotólise direta é o tempo. A variável vazão gera uma influência negativa no sistema, ou seja, quanto menor a vazão melhor é a degradação, porém essa influência não chega a ser significativa, assim como a sua interação com o tempo, logo não representam alterações reais no sistema.

O gráfico de superfície de resposta ajuda a entender melhor a resposta do sistema, que no presente estudo é a degradação, e como as variáveis influenciam nessa resposta, conforme mostrado na Figura 20 para um nível de confiança de 95%.

Figura 20 - Gráfico de superfície de resposta para degradação frente as variáveis tempo e vazão pelo método de fotólise direta.



Fonte: PRÓPRIA.

Segundo a análise do gráfico superfície de resposta, é possível observar a interação dos fatores e como os mesmos influenciam na degradação, mostrando que o aumento do tempo e a diminuição da vazão aumentam a degradação do fármaco, como dito anteriormente. Porém, como os valores de degradação dos experimentos 2 e 4 são relativamente próximos, onde o tempo foi de duas horas e apenas a vazão variou, não se pode fazer uma afirmação mais exata.

4.3 DEGRADAÇÃO DE PARACETAMOL PELO MÉTODO DE H₂O₂/UV

Após a realização dos experimentos pelo método de H₂O₂/UV, as amostras iniciais e finais foram coletadas e analisadas em espectrofotômetro assim como o procedimento para o método de fotólise direta. A degradação é a variável de resposta destes experimentos e foi obtida a partir das Equações 4 e 5. A Tabela 12 mostra as concentrações iniciais e finais dos experimentos obtidas segundo o planejamento experimental descrito no item 3.2, assim como as degradações alcançadas.

Tabela 12 - Concentrações das soluções de paracetamol antes e após tratamento por H₂O₂/UV e degradações obtidas.

Ensaio	Absorbância inicial (U.A)	Concentração inicial (mg/L)	Absorbância final (U.A)	Concentração final (mg/L)	Degradação (%)
1	0,883	13,46	0,727	11,10	17,51
2	0,851	12,97	0,220	3,44	73,47
3	0,874	13,32	0,434	6,68	49,89
4	0,890	13,56	0,112	1,81	86,65
5	0,887	13,52	0,487	7,48	44,70
6	0,903	13,76	0,498	7,64	44,46
7	0,894	13,62	0,490	7,52	44,79

Fonte: PRÓPRIA.

A Tabela 12 mostra que para todos os ensaios houve degradação parcial do paracetamol. Os experimentos 4 e 2 foram os que obtiveram as maiores degradações, 86,65% e 73,47%, respectivamente, enquanto o ensaio 1 obteve o menor resultado, convertendo 17,51%. Os ensaios do ponto central (5, 6 e 7) obtiveram degradações aproximadas entre si.

Os ensaios com as maiores degradações foram realizados com a variável tempo no seu nível superior, correspondente a 2h, indicando forte influência do tempo na degradação de paracetamol pelo método de H₂O₂/UV. Através da Tabela 13 é possível visualizar melhor o efeito das variáveis de entrada sobre a variável de resposta, assim como dados sobre o nível de confiança.

Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos para o planejamento experimental do paracetamol pelo método de H₂O₂/UV.

Fator	Efeito	Desvio-padrão	t(3)	p	Limite inferior (95%)	Limite superior (95%)
Média global	51,6343	3,494200	14,77714	0,000672	40,5142	62,75439
(1)Vazão	-22,7800	9,244784	-2,46409	0,090538	-52,2010	6,64103
(2)Tempo	46,3500	9,244784	5,01364	0,015278	16,9290	75,77103
1 por 2	9,6000	9,244784	1,03842	0,375417	-19,8210	39,02103

Fonte: PRÓPRIA.

Analisando o parâmetro p, de 0,05 para o nível de confiança de 95%, observa-se que a única variável significativa na degradação de paracetamol pelo método de H₂O₂/UV em reator

tubular operando em batelada é o tempo, com o valor de 0,01. Essa influência do tempo é possível ser observada na Figura 21, onde houve alteração na coloração da solução e a formação de bolhas, caracterizadas pela formação de gás carbônico durante o procedimento, representada pela Equação 07 que mostra a mineralização do fármaco paracetamol (FRANÇA, 2011).

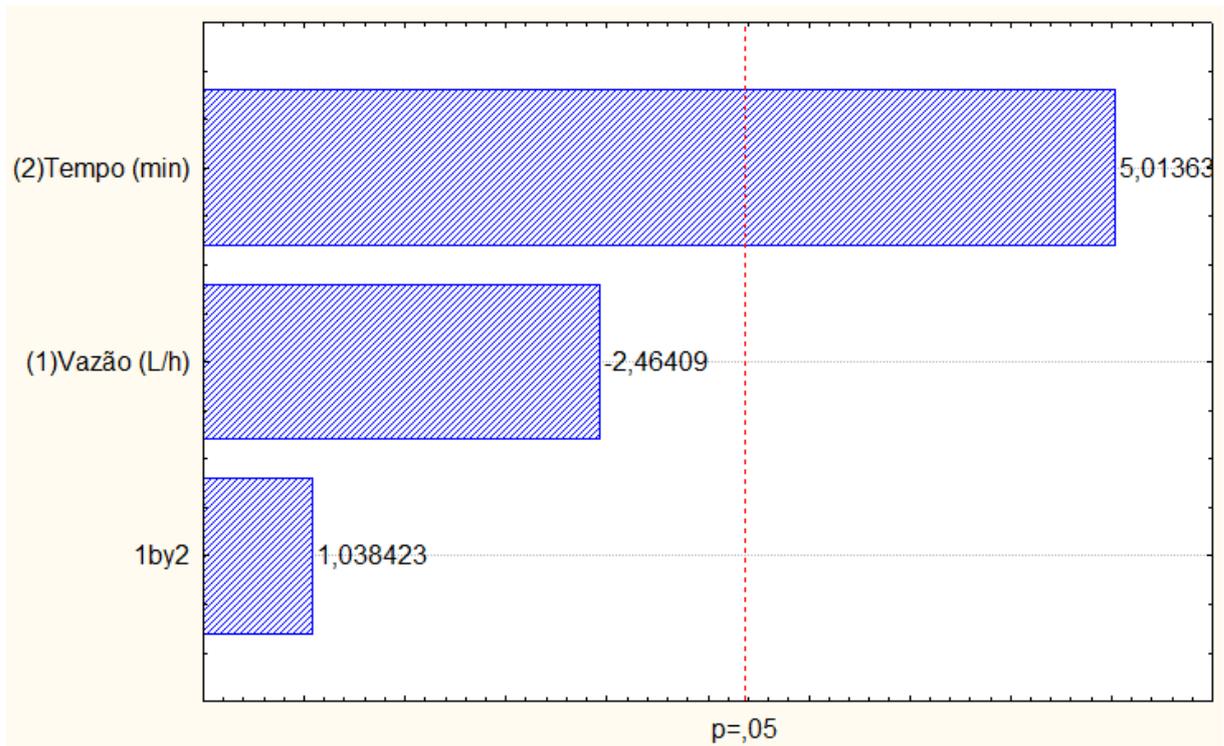


Figura 21 – Ensaio 4 antes e após a degradação por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



Fonte: PRÓPRIA.

Por outro lado, a variável vazão apresentou uma boa influência, porém não o suficiente para ser significativa na degradação do fármaco, assim como a interação das duas variáveis. A partir do diagrama de Pareto, apresentado na Figura 22, é possível visualizar melhor o efeito de cada variável para um nível de confiança de 95%.

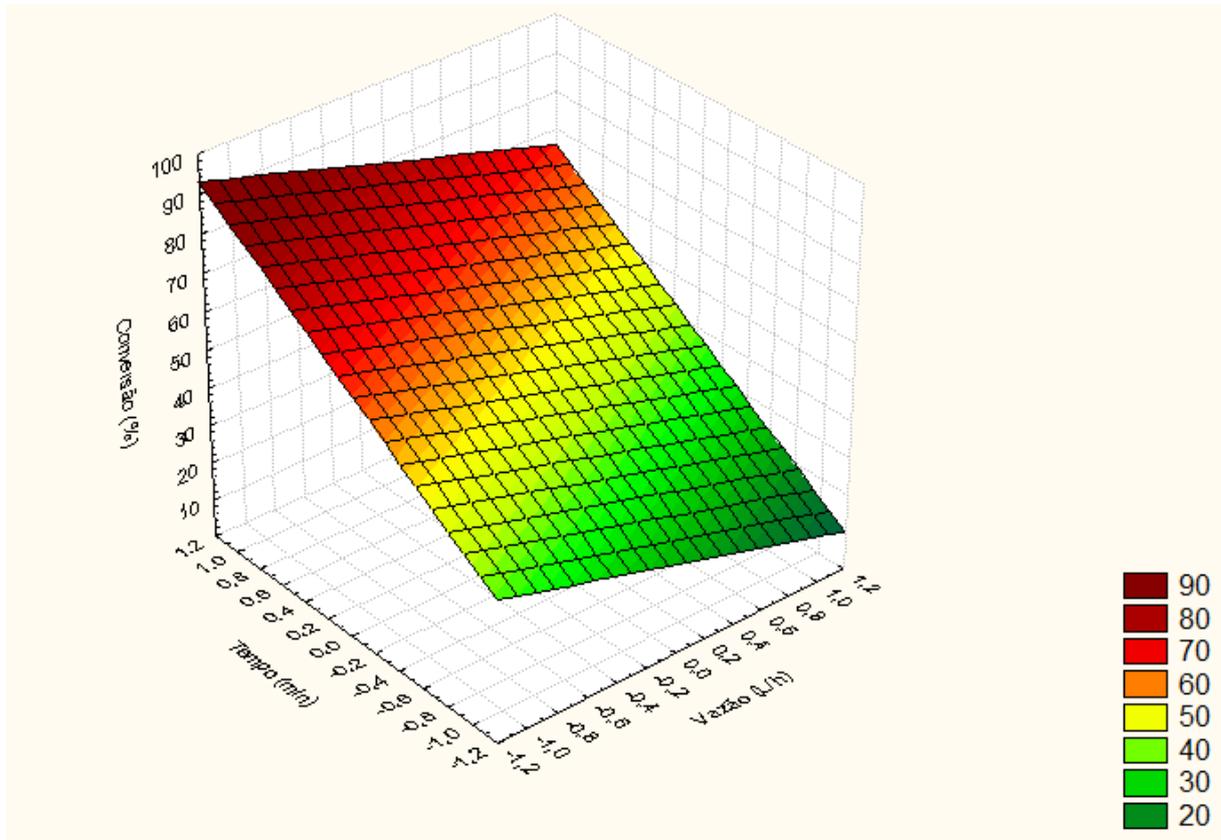
Figura 22 - Diagrama de Pareto para degradação de paracetamol pelo método de H₂O₂/UV.

Fonte: PRÓPRIA.

Analisando o diagrama de Pareto é visto que o tempo é realmente a única variável significativa para descrever o sistema. A variável vazão, apesar de apresentar influência, não chega a ser significativa para o nível de confiança de 95%, logo essa variável e sua interação com o tempo não representam alterações reais no sistema.

A Figura 23 é um gráfico de superfície de resposta que mostra a como a degradação se comporta quando se alteram as variáveis vazão e tempo em um intervalo de confiança de 95%.

Figura 23 - Gráfico de superfície de resposta para degradação frente as variáveis tempo e vazão pelo método de H₂O₂/UV.



Fonte: PRÓPRIA.

Segundo a análise do gráfico de superfície de resposta é possível observar que ao comparar o eixo do tempo com o eixo da vazão, a inclinação do eixo do tempo é muito maior que do eixo vazão, confirmando-se que o tempo tem um impacto maior na degradação do fármaco que a vazão, como visto anteriormente. Além disso, observa-se o impacto negativo da vazão, ou seja, quanto menor a vazão, maior a degradação.

4.4 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE POA

Através da Tabela 14 pode-se fazer uma comparação dos resultados de degradação obtidos pelos dois métodos de POA, fotólise direta e H₂O₂/UV.

Tabela 14 - Degradações obtidas nos diferentes métodos de POA.

Ensaio	Degradação (%) - Fotólise Direta	Degradação (%) - H₂O₂/UV
1	2,41	17,51
2	6,33	73,47
3	3,81	49,89
4	7,45	86,65
5	3,75	44,70
6	3,45	44,46
7	3,85	44,79

Fonte: PRÓPRIA.

Comparando os resultados obtidos pelos dois métodos de POA nas mesmas condições de vazão e tempo, observa-se que no ensaio 4 a degradação de paracetamol pelo método de H₂O₂/UV foi 11,6 vezes superior ao método de fotólise direta. Esse resultado comprova a afirmação de Azevedo (2018) e de outras literaturas que combinaram a fotólise UV com outros métodos e verificaram a potencialização de degradação dos fármacos, como é o caso do método H₂O₂/UV.

Esse efeito de sinergia entre os métodos de POA se dá graças à potencialização dos mesmos onde, teoricamente, dois radicais hidroxila são gerados de uma molécula de H₂O₂ quando submetida a uma fonte de energia suficientemente forte para romper a ligação entre dois átomos de hidrogênio, a radiação UV, segundo a Equação 08 (GUIMARÃES, 2015).



Apesar de neste trabalho não ter sido testada a degradação de paracetamol utilizando peróxido de hidrogênio sem a radiação UV. França (2011) fez este experimento e verificou que na ausência de irradiação não ocorre mineralização do paracetamol e a concentração de peróxido de hidrogênio permanece constante, corroborando com o efeito de sinergia entre os métodos.

Também é possível verificar que apesar da diferença de degradação, os métodos se comportaram de maneira muito semelhante. Em ambos os casos a única variável significativa foi o tempo, onde pode-se afirmar que quanto maior o tempo de reação maior a degradação. Assim como a vazão teve efeito negativo na degradação, não chegando a ser significativa em nenhum dos casos. Portanto, partindo do ponto de que os métodos se comportaram de maneira semelhante e apenas a degradação variou, é possível afirmar que a presença de H₂O₂

proporciona o aumento da velocidade de degradação dos fármacos em relação ao processo de fotólise direta apenas, como afirmado por Katsumata (2014).

Dito que a presença de H_2O_2 proporciona o aumento da velocidade de degradação dos fármacos, recomenda-se coletar amostras ao longo do tempo em trabalhos futuros para que se possa avaliar o melhor tempo para a degradação do fármaco, diante da redução de custos que este método pode trazer comparado ao método de fotólise direta, uma vez que a quantidade utilizada de peróxido de hidrogênio é pequena e a reação se dá em maior velocidade.

4.5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

As condições experimentais adotadas entre os estudos de processos oxidativos avançados são completamente distintas, o que torna a comparação de resultados uma tarefa que requer uma atenção especial. Há diversos tipos de fármacos, reatores, métodos de POA e variáveis a serem testadas e avaliadas.

Para o método de fotólise direta, embora tenha ocorrido a degradação do paracetamol em todos os ensaios, a degradação obtida foi pequena. Segundo Rocha (2018) e Katsumata (2014), o coeficiente de absorção molar alto de um fármaco não significa necessariamente degradação alta por fotólise direta. Além desse coeficiente, também deve ser considerado o rendimento quântico da substância que é a quantidade de fótons necessária para degradar determinada quantidade de substância.

O coeficiente de absorção molar (ϵ) é uma grandeza particular da espécie em solução que depende do comprimento de onda da radiação UV-visível absorvida. Para o paracetamol, a absorção da radiação UV no comprimento de onda de 254 nm é de $8990 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, considerada alta comparada com fármacos como atenolol ($\epsilon = 725 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e ibuprofeno ($\epsilon = 1080 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), porém quando submetidos à degradação por fotólise direta, o paracetamol apresenta degradação mais lenta, pois ocorre com menor rendimento quântico. (KATSUMATA, 2014)

Outro fator que pode ter contribuído para a baixa degradação do fármaco é o volume de solução tratada. Segundo Barros (2014), é esperado que ensaios com volumes reduzidos levem a melhores taxas de degradação. Azevedo (2018) verificou que o volume não se mostrou significativo na degradação de paracetamol devido à proximidade dos volumes utilizados em seus experimentos, no entanto verificou-se influência dessa variável nos resultados. Pode-se avaliar em trabalhos futuros se para volumes mais distantes essa variável é significativa na degradação do fármaco e se existe um ponto ótimo.

O único fator significativo para o planejamento experimental, em ambos os métodos de POA, foi o tempo. Segundo Rocha (2018), a cinética de degradação do paracetamol é muito dependente da concentração inicial do fármaco e, desta forma, a degradação se comporta de acordo com uma reação de pseudo primeira ordem que diminui com o passar do tempo. Entretanto, para reatores operando em batelada, quanto maior o tempo de retenção, maior a remoção dos contaminantes. (PUC-Rio, 2011)

A influência da variável tempo foi possível ser observada com a mudança de coloração da solução de transparente para castanho ao final do ensaio. Nos resultados apresentados por Barros (2014), soluções de paracetamol com concentração superior a 7 mg.L^{-1} apresentaram surgimento da coloração castanha e o mesmo concorda com Brillas et al. (2005) e Azevedo (2018). Na literatura há pouca informação sobre o escurecimento de soluções de paracetamol, especialmente quando diz respeito à aplicação de POA, tendo sido considerado que esta mudança de coloração resulta da formação de compostos poliaromáticos solúveis ou insolúveis. (BARROS, 2014)

A variável vazão teve influência negativa na degradação do paracetamol, observando-se que quanto menor a vazão melhor a degradação, entretanto como essa variável não se mostrou significativa, essa afirmação não pode descrever o sistema. Barros (2014) verificou a influência das variáveis radiação, pH, vazão e área de TiO_2 na degradação de paracetamol por UV/ TiO_2 e a vazão também não se mostrou significativa, concordando com o presente trabalho.

Fatores como potência da lâmpada, concentração inicial do fármaco e pH poderiam ser levados em consideração para experimentos futuros para o método de fotólise direta, uma vez que se mostraram significativos nos resultados apresentados por Barros (2014) e Furtado (2015).

Em testes preliminares, o pH foi testado para ser uma possível variável deste trabalho, porém não foi possível devido a entrada de ar no sistema, que fazia com que o pH não se estabilizasse. Segundo Rocha (2018), a entrada e oxigênio em solução, para o comprimento de onda de 254 nm, não altera a degradação do fármaco.

Para o método de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, a degradação aumentou de maneira significativa comparada ao método de fotólise direta nas mesmas condições de vazão e tempo. A presença de peróxido de hidrogênio implica na maior produção de radical hidroxila, o qual é o forte agente oxidante responsável pela degradação do paracetamol e posterior mineralização dos compostos formados pela quebra dessa molécula. (OLIVEIRA, 2016)

Trovó (2009) estudou a degradação de paracetamol na concentração inicial de $15,1 \text{ mg.L}^{-1}$ pelo método $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ utilizando reator em fluxo operando com vazão de recirculação

de 80 mL.min⁻¹ e tempo de residência de 3,5 minutos e obteve a oxidação completa do fármaco após o tempo de irradiação de 10 minutos. A concentração utilizada de peróxido foi de 170 mg.L⁻¹, enquanto no presente trabalho foram utilizados 7 mL de H₂O₂ 35% (v/v), correspondendo a cerca de 500 mg.L⁻¹ e obteve-se a degradação máxima de 86,65% para o tempo de 2h. Segundo Melo et al. (2009), em altas concentrações de peróxido, podem ocorrer reações que consomem radicais hidroxila (Equações 09 a 11), afetando negativamente o processo de degradação. (MELO et al. 2009)



Considerando-se que fármacos encontrados em águas e efluentes são de baixa concentração, a aplicação de peroxidação fotoassistida para a degradação dos mesmos pode ser efetiva sem a utilização de altas concentrações do oxidante. Essa afirmação pode ser confirmada pelos resultados obtidos por Oliveira (2016), que ao variar as concentrações de peróxido (10-90 mg.L⁻¹) verificou que este é o fator mais significativo, e que quanto maior a concentração do oxidante, maior é a remoção do paracetamol. Porém, também verificou na análise estatística que há uma curvatura no modelo, indicando que em algum ponto fora do intervalo estudado há um ponto ótimo.

A concentração de peróxido de hidrogênio é uma boa variável a ser estudada em trabalhos futuros, como mostrado acima. Além disso, pode-se fazer também análises de Carbono Orgânico Total (COT), que mostram quanto de carbono orgânico ainda há em solução. A eficiência da mineralização mostra quanto de produto da degradação foi transformado em água, dióxido de carbono e sais minerais, sendo um parâmetro importante a ser avaliado, porque a oxidação completa do fármaco não garante a mineralização do mesmo, podendo ainda haver subprodutos mais tóxicos do que o fármaco original. (OLIVEIRA, 2016)

4.6 ENSAIO TOXICOLÓGICO

Os ensaios toxicológicos realizados frente a organismos vivos indicam a presença de potenciais agentes tóxicos nas águas através da exposição desses organismos testes frente a uma ou mais substâncias por um determinado período, conforme mostrado no item 2.4.1 do presente trabalho. A Tabela 15 mostra a quantidade de espécimes de *A. salina* que morreram após teste toxicológico agudo durante o período de 24 horas. Os tubos 1, 2 e 3 são ensaios em triplicata

do mesmo ensaio de toxicidade para cada amostra, enquanto a amostra em branco é apenas água destilada.

Tabela 15 - Quantidade de espécimes de *A. salina* mortas durante o ensaio toxicológico para amostras do método por fotólise direta.

Ensaio	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Mortalidade média (%)
Branco	0	0	1	6,66
1	14	13	13	88,88
2	12	12	13	82,22
3	13	14	14	91,11
4	11	12	13	80
5	14	14	13	91,11
6	13	13	14	88,88
7	13	14	13	88,88

Fonte: PRÓPRIA.

De acordo com a Tabela 15 é possível notar que todos os ensaios frente às amostras dos experimentos pelo método de fotólise direta apresentaram mortalidade média acima de 50%. Valores de mortalidade acima de 50%, considerada a dose letal, indicam a presença de substâncias tóxicas em meio aquoso, mostrando que os subprodutos gerados pelo processo de fotólise direta do paracetamol para um curto período de exposição apresentam elevada toxicidade.

Os ensaios que apresentaram menor mortalidade foram o 4 e 2, enquanto ensaios com maior mortalidade foram o 3 e 5. Das variáveis estudadas para o processo de fotólise direta, apenas o tempo foi significativo na degradação do paracetamol, portanto somente o tempo poderia apresentar influência na redução da toxicidade.

Observando a Tabela 14 é possível notar que os ensaios que apresentaram menor mortalidade foram aqueles em que a variável tempo estava no seu nível superior, o que pode indicar relação entre a toxicidade dos subprodutos formados pela degradação de paracetamol e o tempo de reação. Entretanto, devido aos resultados serem próximos, não é possível fazer uma afirmação mais exata.

Rocha (2018) realizou estudo para verificar se o processo de fotodegradação implica em aumento ou diminuição da toxicidade de soluções contendo os fármacos paracetamol e ibuprofeno frente à *Artemia salina*. Os náuplios foram expostos a soluções que inicialmente apresentavam concentração de 15 mg.L⁻¹ e em seguida passaram pelo processo de fotólise direta. Os resultados apresentados mostraram que havia pouca ou nenhuma diferença quando

se comparam ensaios onde apenas a variável tempo foi alterada, indicando que os subprodutos formados pela fotólise do paracetamol são mais tóxicos que o fármaco original.

Rego et al (2015) estudaram a toxicidade, genotoxicidade e mutagenicidade de dipirona e paracetamol em células de raízes de *Allum cepa*. Espécimes de *A. salina* foram distribuídos em exemplares para cada concentração de paracetamol solução oral 200 mg/mL (125, 250 e 500 µg/mL). Com a realização do ensaio de concentração letal 50% (CL₅₀), verificou-se que a CL₅₀ para o paracetamol apresentou o valor de 298,34 µg/mL após o período de 24 horas. Além disso, o fármaco apresentou índices de citotoxicidade, mutagenicidade e genotoxicidade.

Para o método de H₂O₂/UV não foi possível realizar os ensaios toxicológicos, uma vez que em testes preliminares todo o grupo de espécimes de *A. salina* morreu, como dito na seção 3.7. Apesar da degradação de paracetamol no presente trabalho ter sido alta, Oliveira (2016) e Andreozzi et al. (2003), verificaram que mesmo nos casos em que o fármaco é totalmente degradado, ao avaliar sua mineralização a mesma alcançou o resultado de 40%, ou seja, 60% corresponde a produtos intermediários.

Recomenda-se que seja adotado um método de análise de peróxido de hidrogênio residual em trabalhos futuros para que o mesmo possa ser retirado de amostras que tenham passado pelo método de H₂O₂/UV para que essas amostras passem por ensaios toxicológicos, uma vez que a degradação do paracetamol apresenta a formação de produtos intermediários que não são completamente mineralizados, sendo importante a avaliação de toxicidade desses subprodutos, uma vez que podem ser mais tóxicos que o próprio fármaco original.

5 CONCLUSÃO

Os ensaios realizados de degradação do paracetamol apresentaram conversão durante ambos os processos de POA estudados neste trabalho, em todas as condições testadas. Das variáveis estudadas apenas o tempo se mostrou significativo em ambos os métodos devido aos estudos serem realizados em reator operando em batelada, logo quanto mais tempo a solução passa dentro do reator, maior a conversão alcançada.

A degradação do fármaco pelo método de H_2O_2/UV se mostrou mais promissora que o método de fotólise direta devido ao efeito de sinergia entre os métodos, potencializando a formação de radicais hidroxila e aumentando a velocidade de degradação do fármaco. Logo, o método de H_2O_2/UV se apresenta como um método mais viável na degradação de paracetamol, uma vez que sua conversão é mais alta e em menor tempo que o processo de fotólise direta.

Na análise de toxicidade frente à *Artemia salina* todos os ensaios em amostras que passaram pelo método de fotólise direta apresentaram mortalidade acima de 50%, indicando a toxicidade da matriz aquosa. Para o método de H_2O_2/UV não foi possível realizar os ensaios de toxicidade uma vez que não foi feita a análise de peróxido residual, abrindo margem para que futuramente sejam realizados estudos em que possa ser feita análise de toxicidade frente a esse método de POA.

Por conta da baixa degradação e pela alta mortalidade apresentada pelos espécimes de *A. salina*, não se recomenda utilizar a fotólise direta para a degradação de paracetamol. Para o método de H_2O_2/UV , ainda há estudos a serem feitos visando testar outras variáveis a fim de alcançar a degradação completa do fármaco e otimizar o sistema, visto que esse método se mostra atrativo.

6 PERSPECTIVAS

Para futuros trabalhos envolvendo paracetamol tem-se como perspectivas:

- Testar se outras variáveis poderiam causar maior efeito na degradação do paracetamol pelo método de fotólise direta como potência da lâmpada, concentração inicial do fármaco e pH;
- Testar a variável concentração de peróxido de hidrogênio a fim de encontrar o ponto ótimo em que o fármaco é completamente degradado;
- Coletar amostras ao longo do tempo para determinar a cinética de degradação do paracetamol pelo método de H₂O₂/UV;
- Fazer análise de Carbono Orgânico Total (COT) para verificar quanto de fármaco é mineralizado;
- Fazer análise de peróxido de hidrogênio residual a fim de retirar o mesmo e fazer ensaios de toxicidade.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, V. S. O. **Projeto e Montagem de Reator Fotoquímico com Controle de Temperatura e Estudo da Toxicidade de Efluentes Tratados**. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2016.
- ANDREOZZI, R. et al. Paracetamol Oxidation From Aqueous Solutions by Means of Ozonation and H₂O₂ System. **Water Research**, v. 37, p. 993-1004, 2003.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de Fármacos e Desreguladores Endócrinos em Estações de Tratamento de Esgoto: revisão de literatura. **SciELO**. v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos Oxidativos Avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**. v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.
- ARCHELA, E.; CARRARO, A.; FERNANDES, F.; BARROS, O. N. F.; ARCHELA, R. S. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. **Geografia**. v. 12, n. 1, p. 517-525, 2003.
- ARENZON, A; NETO, T. J. P.; GERBER, W. **Manual Sobre Toxicidade em Efluentes Industriais**. CEP SENAI de Artes Gráficas Henrique d'Ávila Bertaso, 2011.
- AZEVEDO, L. S. V. **Aplicação de Fotodegradação de Dipirona e Paracetamol por Processo Oxidativo Avançado Usando Reator de Fotólise UV**. Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2018.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª ed. Bookman: Porto Alegre, 2002.
- BARROS, A. L. **Estudo de Degradação de Fármacos em Meio Aquoso Por Processos Oxidativos Avançados**. Tese de Doutorado (Doutor em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- BELTRAME, T. F.; LHAMBY, A. R.; BELTRAME, A. Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. v. 20, n. 1, p. 351-362, 2016.
- BERTOLDI, C. F. **Fotodegradação do Contaminante Emergente 2-(Tiocianometiltio) Benzotiazol (TCMTB) por Meio de Fotólise Direta**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- BISOGNIN, R. P.; WOLFF, D. B.; CARISSIMI, E. Revisão Sobre Fármacos no Meio Ambiente. **Revista DAE**. v. 66, n. 210, p. 78-95, 2017.

BRILLAS, E. et al. Mineralization of Paracetamol by Ozonation Catalyzed with Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA Light. *Appl. Catal. B Environ.*, v. 66, p. 228-240, 2006.

CHAPLIN, M. F. Water: its importance to life. *Biochemistry and Molecular Biology Education*. v. 29, p. 54-59, 2001.

DOMINATO, D. T. **Tratamento de Efluente Anaeróbio**: Condicionamento em Filtro de Areia Visando Lançamento e Reuso. Tese (Doutorado em Concentração em Saneamento e Ambiente) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital (REGED)*. v. 18, n.1, p. 79-91, 2014.

FRANÇA, M. D. **Degradação de Paracetamol Empregando Tecnologia Oxidativa Avançada Baseada em Fotocatálise Heterogênea Usando Irradiação Artificial e Solar**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

FREIRE, F. B. **Tratamento de Esgotos por Lagoas**. Disponível em <<http://paginapessoal.utfpr.edu.br>> Acesso em 25 de agosto de 2019.

FURTADO, G. C. **Degradação de Paracetamol Utilizando Diferentes Processos Oxidativos Avançados**. Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2015.

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**. Edição especial, 2001.

GUIMARÃES, P. F. A. N. **Ensaio Ecotoxicológico Como Ferramenta para Avaliação de Efluente de Truicultura**. Dissertação (Pós-graduação em Aquicultura e Pesca) – Instituto de Pesca, São Paulo, 2014.

HENRIQUES, D. M. **Cefalosporinas e Surfactante Não-Iônico em Efluente Hospitalar**: Determinação, Degradação por Meio de Fotólise e Eletrocoagulação e Identificação de Subprodutos e Metabólitos. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

KATSUMATA, P. C. **Degradação de Fármacos em Meio Aquoso por Meio de Fotólise e Peroxidação Fotoassistida**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

LERVOLINO, L. F. **Sistema de Lodos Ativados**, 2019. Disponível em <<https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/sistema-lodos-ativados/>> Acesso em 25 de agosto de 2019.

LISBOA, N. E. **Montagem de um Reator de Fotólise para Tratamento de Efluentes Contendo Micropoluentes Emergentes**. Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2017.

MACHADO, F. P. **Caracterização Físico-Química dos Efluentes Líquidos Oriundos de uma Automotiva: Estudo de Caso**. Monografia (Especialização em Ensino de Ciências) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2013.

MAFIOLETI, J. P.; RIBEIRO, R.; KUHN, D.; STULP, S.; HOEHNE, L. Avaliação da Degradação da Cafeína em Amostras de Água Usando Espectrofotometria Após Tratamento com Processos Oxidativos Avançados. **Revista Destaques Acadêmicos**. v. 8, n. 4, p. 215-229, 2016.

MAGALHÃES, D. P.; FILHO, A. S. F. A Ecotoxicologia Como Ferramenta no Biomonitoramento de Ecossistemas Aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**. v. 12, n. 3. p. 355-381, 2008.

MELO, S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, p. 188-197, 2009.

MMA – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Manual de Educação para o Consumo Sustentável**. Brasília: Consumers Internacional/MMA/MEC/IDEC, 2005.

MORAES, J. C. **Avaliação de Métodos Analíticos no Estudo da Degradação de Ibuprofeno em Solução Aquosa por Fotólise**. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2015.

MOREIRA L. A. O. **Avaliação da Atividade Tóxica em *Artemia salina* Leach de Extratos de Duas Espécies da Família Melastomataceae**. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Licenciatura em Química) – Instituto Federal de Goiás, Anápolis, 2013.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um Sistema Foto-oxidativo Visando Aplicação no Tratamento de Águas Produzidas em Campos de Petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

NEPOMUCENO, R. A. **Análise de Risco e Ecotoxicologia dos Efluentes de Postos Revendedores de Combustíveis de Recife**. Dissertação (Pós-graduação em Biologia Animal) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

OLIVEIRA, C. A. S. **Tratamento de Corante Têxtil por Eletrólise, Fotólise e Fotocatálise Utilizando Led UV**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Inovação) – Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2013.

OLIVEIRA, E. J. A.; MOLICA, R. J. R. **A Poluição das Águas e as Cianobactérias**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco – IFPE, Recife, 2017.

OLIVEIRA, F. **Remoção de Paracetamol em Solução Aquosa via Processos Oxidativos Avançados (Fenton e Foto-Fenton)**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

PEREIRA, R. S. Identificação e Caracterização das Fontes de Poluição em Sistemas Hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**. v. 1, n. 1. p. 20-36, 2004.

PUC-Rio – PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO. **Processos Oxidativos Avançados**. c. 5, p. 73-120, 2011. Certificação Digital Nº 9924929/CA. Disponível em <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6043/6043_6.PDF>. Acesso em 21 de novembro de 2019.

ReCESA – REDE DE CAPACITAÇÃO E EXTENSÃO TECNOLÓGICA EM SANEAMENTO AMBIENTAL. **Processos de Tratamento de Esgotos: Guia do Profissional em Treinamento**. Brasília: Ministério das Cidades, 2008.

REGO, S. C. et al. Avaliação da Toxicidade, Citotoxicidade, Mutagenicidade e Genotoxicidade da Dipirona e do Paracetamol em Células Meristemáticas de Raízes de *Allium cepa*. **Boletim Informativo Geum**, v. 6, n. 4, 2015.

RIBEIRO, L. **Tanques Sépticos ou Fossas: conceito e funcionamento**. Disponível em <<https://www.limpafossa24h.com>> Acesso em 25 de agosto de 2019.

ROCHA, K. L. S. **Estudo da Fotodegradação dos Fármacos Ibuprofeno e Acetaminofeno em Reator Fotoquímico e Ensaio de Toxicidade Frente à *Artemia Salina***. Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2018.

SAAE – SERVIÇO AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTO. **Sistemas de Tratamento de Esgoto**. Aracruz, 2006.

SEBBEN, V. C.; LUGOCH, R. W.; SCHLINKER, C. S.; ARBO, M. D.; VIANNA, R. L. Validação de Metodologia Analítica e Estudo de Estabilidade para Quantificação Sérica de Paracetamol. **SciELO**. v. 46, n. 2, p. 143-148, 2010.

SILVA, G. F. **Estudo do Potencial Biotecnológico de Aniba Canelilla (H.B.K) Mez para Obtenção de Cosméticos**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia e Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2012.

SILVA, J. S.; ROCHA, I. K. B. S.; FREITAS, L. C.; PEREIRA, N. J.; NETA, R. N. F. C. Princípios Bioéticos Aplicados aos Estudos Ecotoxicológicos Aquáticos. **Revista Bioética**. v. 23, n. 2, p. 409-418, 2015.

SILVA, P. T. S. **Estudo dos Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento dos Solos Contaminados por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**. Tese (Doutorado em Química Fundamental) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

SILVA, R. F.; SILVA, G. L.; SILVA, P. T. S.; SILVA, V. L. Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto. **Revista Virtual de Química**. v. 8, n. 3, p. 702-715, 2016.

SCHLUSAZ, M. **Avaliação da Eficiência da Estação de Tratamento de Efluente (ETE – Ronda, Ponta Grossa – PR) Através da Análise de Parâmetros Físico-Químicos**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2014.

SOUZA, N. C. **Avaliação de Micropoluentes Emergentes em Esgotos e Águas Superficiais**. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

TOSETTO, M. S. **Tratamento Terciário de Esgoto Sanitário para Fins de Reuso Urbano**. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Ambiente) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

TRATAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS. **Lagoas Aeradas**, 2015. Disponível em < <http://residuosagroindustriais.blogspot.com/2015/12/lagoas-aeradas.html>> Acesso em 25 de agosto de 2019.

TROVÓ, A. G. **Fotodegradação de Fármacos por Processos Oxidativos Avançados Utilizando Fonte de Irradiação Artificial e Solar: Avaliação Química e Toxicológica**. Tese de Doutorado (Doutor em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

VETTORELLO, G.; BRANDT, V.; DALLAZEN, M. C.; KUNH, D.; ETGETON, H. P.; SPELLMEYER, J. G.; CARLESSO, W. M.; HOEHNE, L. Micropoluentes Emergentes em Água – O Novo Desafio Emergente. **Revista Caderno Pedagógico**. v. 14, n. 1, 2017.

VICTORINO, C. J. A. **Planeta Água Morrendo de Sede: uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

VITORINO, H. A. **Compostos de Ferro de Interesse Farmacológico: Avaliação da Estabilidade, Toxicidade em Organismos Aquáticos, Transporte em Células e Capacidade de Gerar Reservatórios de Ferro Lábil**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

VON SPERLING, M. **Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos: Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. Belo Horizonte: UFMG, 1996.