

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO NATURAL DE CONTAMINANTES
EMERGENTES EM ETE AERÓBIA**

Gustavo Henrique Moraes*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador(a): Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini

*** bolsista CNPq**

São Carlos - SP
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gustavo Henrique Moraes, realizada em 26/02/2019:

Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini
UFSCar

Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira
UNESP

Profa. Dra. Roberta Cerasi Urban
UFSCar

Agradecimentos

Aos meus pais Eder e Cristina que sempre estiveram ao meu lado me orientando e servindo como exemplos de caráter, companheirismo e amor. Vocês foram sem dúvida essenciais em minha formação pessoal e cumpriram seus papéis da melhor forma possível.

Aos meus irmãos Thiago, Bruno e Arthur que em meio às brincadeiras, competições, bullying e conversas me mostraram o significado dessa nossa conexão tão sólida. Explicar em palavras o que sinto por cada um de vocês seria impensável.

Agradeço às minhas famílias Moraes e Faria que sempre estiveram por perto para me apoiar em cada luta e por fazerem com que eu me sentisse acolhido em cada almoço de domingo ou noite de pizza. Um obrigado especial aos meus avós, que sempre cuidaram de ambas as famílias com muito amor e dedicação, às minhas tias Érica, Anali e Rosana que sempre foram muito presentes na minha vida, ao meu tio Juca que apesar de todo o bullying sempre me acolheu como a um filho. Um abraço especial cabe também às minhas primas Natália e Paulinha que sempre foram companheiras, presentes e por fazer cada momento que passamos juntos o melhor lugar para se estar.

Agradeço também ao meu namorado Murilo por todo o apoio desde o final da graduação até o final do mestrado e nas futuras escolhas que estão por vir. Os problemas se tornaram muito mais amenos com você sempre de prontidão para me ouvir e me ajudar com o que estivesse ao seu alcance. Seu sorriso, suas meias altas e a bondade do seu coração me ganharam. Ter você ao meu lado tem feito os meus dias muito mais floridos.

Aos amigos que fiz durante a faculdade segue o meu muito obrigado. Muito obrigado por dividir seus dramas pessoais e acadêmicos, nossas madrugadas de estudo antes das provas, as conquistas em cada aprovação, o consolo em cada reprovação, e o ombro amigo em cada situação difícil. Agradeço à Bia que sempre me fez rir com seu senso de humor peculiar e à Júlia que tem sempre me ensinado a ver o lado positivo e bom das coisas. Agradeço também à minha amiga Amanda, que fazem meus dias muito mais alegres só com as suas presenças. Um salve especial à Gabi pelo companheirismo, pelas risadas e por compartilhar tanta energia positiva. Um

agradecimento ainda mais especial é necessário para demonstrar o que meus amigos Abner e Karine (Dorflex) significam para mim. Foram longos anos de uma amizade linda regada a cerveja, confissões e momentos incríveis. Saiba que vocês são uma parte muito importante de mim.

Obrigado aos meus queridos amigos Hugo e Jorge pelas risadas em incontáveis momentos especiais e pelo companheirismo de todas as horas.

Agradeço aos amigos que fiz no LBGqA durante todos esses anos. Comecei minha iniciação científica em 2012 tímido e com medo do que viria pela frente, terminando o mestrado no mesmo grupo. Cada um de vocês contribuiu para meu crescimento pessoal e profissional. Muito obrigado pelos conselhos, pelas risadas no horário do café, pelos ensinamentos técnicos e acima de tudo, pelo companheirismo. Vocês são incríveis. O meu muito obrigado especial vai para a Diana que sempre foi como uma mãe para mim, para o Gui que me co-orientou desde o meu estágio até o mestrado e a quem eu admiro muito, e à Glaucia que sempre me ensinou muito a buscar o melhor, mesmo sem perceber.

Aos professores Antonio Mozeto e Pedro Fadini segue um muito obrigado especial. Ao abrirem as portas do laboratório vocês transmitiram toda essa paixão que ambos têm pela Química e plantaram em mim uma admiração muito grande pela carreira de pesquisador com todos os dramas e desafios nas entrelinhas dessa profissão tão importante para o nosso país. Assim como os levo como exemplo profissional, os admiro muito também por serem tão éticos e justos, isso faz toda a diferença no mundo em que vivemos. Muito obrigado pela amizade de ambos, ao Mozeto pela orientação na IC e ao Pedro pela orientação no estágio e no mestrado.

Agradeço a Dra. Cecília Carolina Pinheiro da Silva pelas contribuições técnicas e pelas discussões pertinentes levantadas durante a qualificação do trabalho.

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

Agradeço também ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo durante todo o período de estudo.

Lista de tabelas

TABELA 5.1: Analitos estudados com suas estruturas, classes terapêuticas e valores de pKa.....	15
TABELA 5.2: Transições utilizadas na determinação dos analitos estudados no espectrômetro de massas, voltagem do cone e energia de colisão.....	22
TABELA 9.1: Parâmetros pH e COD para as amostras de esgoto utilizadas nos experimentos de fotodegradação.....	28
TABELA 9.2: Tempos de meia-vida e remoções da carbamazepina após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH da amostra de esgoto usada como matriz.....	35
TABELA 9.3: Tempos de meia-vida e remoções do diclofenaco após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH das amostras de esgoto usadas como matrizes.....	38
TABELA 9.4: Tempos de meia-vida e remoções do ibuprofeno após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH das amostras de esgoto usadas como matrizes.....	40
TABELA 9.5: Tempos de meia-vida e remoções do naproxeno após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH das amostras de esgoto usadas como matrizes.....	43
TABELA 9.6: Tempos de meia-vida e remoções do paracetamol após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH das amostras de esgoto usadas como matrizes.....	46
TABELA 9.7: Tempos de meia-vida e remoções do propranolol após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH das amostras de esgoto usadas como matrizes.....	49
TABELA 9.8: Tempos de meia-vida e remoções do triclosan após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH das amostras de esgoto usadas como matrizes.....	52

Lista de figuras

FIGURA 1.1: Esquema dos processos fotolíticos envolvidos na degradação de contaminantes emergentes em matrizes ricas em MOD por formação de espécies reativas de oxigênio ((a), (b), (f) e (g)) e por interação direta do contaminante com $^3\Delta\text{MOD}^*$, seguida de oxidação por O_2 (Adaptado de YAN e SONG, 2014).....	7
FIGURA 4.1: Representação esquemática do tratamento de esgoto da ETE-Jundiaí (SP) com as etapas de (1) remoção de sólidos grosseiros; (2) desarenação do esgoto; (3) tratamento secundário; (4) decantação e retirada do lodo; (5) transporte do lodo para secagem; e (6) compostagem do lodo (CSJ, 2018).....	14
FIGURA 9.1: Perfis de intensidade solar observados com medidas instantâneas do parâmetro. Pontos e linhas em vermelho representam a intensidade solar no plano das garrafas expostas à radiação solar e pontos e linhas em preto representam a intensidade solar máxima observada ao se manusear o detector do radiômetro. Período dos experimentos: (a) 01 a 05 de agosto de 2017; (b) 12 a 16 de setembro de 2017; (c) 20 a 24 de fevereiro de 2018; (d) 15 a 19 de maio de 2018; e (e) 07 a 11 de agosto de 2018.....	27
FIGURA 9.2: Espectro de absorção molecular na região do UV-Vis da amostra de esgoto coletada em 11 de setembro de 2017 usada no experimento de fotodegradação.....	29
FIGURA 9.3: Perfis de degradação do atenolol ((a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018, (e) ago/2018) e espectro de absorção no UV-Vis em água ultrapura (f). Os círculos vermelhos, os quadrados pretos, os triângulos azuis e os triângulos verdes invertidos correspondem, respectivamente às porcentagens do atenolol em relação às concentrações iniciais nas matrizes e condições esgoto claro, milli-Q claro, esgoto escuro e milli-Q escuro.....	30
FIGURA 9.4: Rota de degradação do atenolol promovida pela excitação da matéria orgânica dissolvida (Fonte: CHEN et al. (2009)).....	32
FIGURA 9.5: Perfis de degradação da cafeína ((a) set/2017, (b) fev/2018, (c) mai/2018, (d) ago/2018) e espectro de absorção no UV-Vis em água ultrapura (e). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às	

porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.....	33
FIGURA 9.6: Rota de degradação da cafeína promovida pela interação com radical hidroxila (Fonte: TELO e VIEIRA (1997)).....	34
FIGURA 9.7: Perfis de degradação da carbamazepina ((a) set/2017, (b) fev/2018, (c) mai/2018, (d) ago/2018) e espectro de absorção no UV-Vis em água ultrapura (e). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação à concentração inicial nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.....	35
FIGURA 9.8: Rota de degradação da carbamazepina promovida pela interação com radicais hidroxila (Fonte: DUAN et al. (2019)).....	37
FIGURA 9.9: Perfis de degradação do diclofenaco ((a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018, (e) ago/2018) e espectro de absorção no UV-Vis em água ultrapura (f). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.....	39
FIGURA 9.10: Rotas de degradação do diclofenaco promovida pela fotólise direta do fármaco (Adaptado de MUSA e ERIKSSON (2009)).....	40
FIGURA 9.11: Perfis de degradação do ibuprofeno ((a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018, (e) ago/2018) e espectro de absorção no UV-Vis em água ultrapura (f). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.....	41
FIGURA 9.12: Rota de degradação do ibuprofeno promovida pela interação com radicais hidroxila (Fonte: JACOBS et al. (2011)).....	43
FIGURA 9.13: Perfis de degradação do naproxeno ((a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018, (e) ago/2018) e espectros de absorção no UV-Vis em água ultrapura (f). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.....	44

FIGURA 9.14: Rota de degradação do naproxeno promovida pela fotólise direta do fármaco (Fonte: PACKER et al. (2003)).....	45
FIGURA 9.15: Perfis de degradação do paracetamol ((a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018, (e) ago/2018) e espectro de absorção no UV-Vis em água ultrapura (f). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.....	47
FIGURA 9.16: Rota de degradação do paracetamol promovida pela interação com $^3\Delta\text{MOD}^*$ (Fonte: LI et al. (2017)).....	48
FIGURA 9.17: Perfis de degradação do propranolol ((a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018, (e) ago/2018) e espectros de absorção no UV-Vis em água ultrapura (f). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.....	50
FIGURA 9.18: Rota de degradação do propranolol promovida pela interação com $^3\Delta\text{MOD}^*$ (Fonte: CHEN et al. (2009)).....	51
FIGURA 9.19: Perfis de degradação do triclosan ((a) ago/2017, (b) fev/2018, (c) mai/2018, (d) ago/2018) e espectros de absorção no UV-Vis em água ultrapura (e). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.....	53
FIGURA 9.20: Rota de degradação do triclosan promovida pela fotólise direta (a) e pela interação com radicais hidroxila (b) (Fonte: SON et al. (2008)).....	54
FIGURA 9.21: Médias de remoção dos contaminantes estudados nos cinco ensaios fotolíticos, sendo as barras em preto referente à matriz esgoto e as barras em vermelho à matriz água ultrapura.....	55
FIGURA 9.22: Perfil de intensidade solar medido ao longo da campanha. Em vermelho encontram-se os valores de intensidade solar máxima e em preto a horizontal.....	56
FIGURA 9.23: Perfil de distribuição do COD ao longo das coletas na lagoa de aeração da ETE-Jundiaí.....	57

FIGURA 9.24: Perfis de concentração dos compostos estudados na lagoa de aeração da ETE-Jundiaí pelo período de 24 horas.....58

Resumo

CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO NATURAL DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ETE AERÓBIA. Os avanços nas técnicas de preparo de amostra e de detecção analítica permitiram a avaliação de uma nova classe de contaminantes encontrados na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , chamada de Contaminantes Emergentes (CE). Aliado a isso, as mudanças nos padrões de consumo tornaram mais frequentes a ocorrência de vários desses contaminantes no ambiente aquático, onde moléculas de fármacos e de produtos de higiene pessoal, uma classe dos CEs, vêm sendo continuamente detectadas, uma vez que as estações de tratamento de esgoto (ETE) não foram projetadas visando a remoção dessas moléculas. As operações unitárias envolvidas no tratamento de esgoto em ETEs aeróbias são muitas vezes realizadas a céu aberto, o que torna possível a fotodegradação com luz natural dos fármacos e produtos de higiene pessoal. Dessa maneira, este estudo tem como objetivo avaliar o comportamento de 8 fármacos e de 1 produto de higiene pessoal quanto à fotodegradação natural em esgoto sanitário e em água ultrapura. Foram realizados cinco ensaios de fotodegradação em ambas as matrizes fortificadas com os analitos, bem como um monitoramento dessas moléculas em uma ETE aeróbia por 24h. Das nove moléculas estudadas, o atenolol e a cafeína não sofreram qualquer fotodegradação. A carbamazepina apresentou degradação somente na campanha em que a incidência solar foi menos atenuada por nuvens. Contudo, ainda assim apresentou elevados tempos de meia-vida ($t_{1/2}$), de 85,4 e 105,8 h, respectivamente em esgoto e em água ultrapura. O naproxeno foi a molécula mais susceptível à fotodegradação tanto em esgoto quanto em água ultrapura, apresentando tempos de meia-vida da ordem de 5,6 – 9,9 h para o primeiro e cerca de metade para o segundo, mostrando que o esgoto pode ter um efeito de competição na absorção de radiação solar para essa molécula. O segundo analito que mais sofreu fotodegradação tanto em esgoto quanto em água ultrapura foi o diclofenaco, com $t_{1/2}$ variando entre 5,6 e 21,8 h para o primeiro e 4,5 e 11,1 h para o segundo. Esses dados podem indicar que para o diclofenaco, o mesmo efeito atenuador observado para o naproxeno ocorre. O ibuprofeno apresentou pouca fotodegradação, em especial em esgoto, como

esperado, pelo fato dessa molécula não absorver na região do espectro de radiação solar que chega à superfície terrestre (290 a 800 nm). O paracetamol apresentou pouca degradação em água ultrapura, processo dificultado em esgoto. O propranolol e o triclosan, mostraram-se fotolábeis somente em esgoto, demonstrando que a fotodegradação indireta pode ter função importante na atenuação de suas concentrações. No monitoramento na ETE estudada, mesmo os analitos determinados como fotolábeis nos ensaios de fotodegradação, não sofreram o processo no cenário real da ETE. Conclui-se, portanto, que das nove moléculas estudadas, a fotodegradação natural ocorre para seis delas, mas as condições do tratamento de esgoto não favorecem suas atenuações por este processo natural, quando em escala real.

Palavras-chave: Fotodegradação; fármacos e produtos de higiene pessoal; esgoto.

Abstract

NATURAL PHOTODEGRADATION KINETICS OF EMERGING CONTAMINANTS IN AEROBIC WWTP. The advances in sample preparation and analytical detection techniques made possible the evaluation of a new class of contaminants found in the $\mu\text{g L}^{-1}$ – ng L^{-1} range, known as Emerging Contaminants (EC). Along with that, the changes in the consumption patterns made their occurrence more frequent in the aquatic environment, where pharmaceuticals and personal care products (PPCP), a class of the EC, have been continuously detected, since the wastewater treatment plants (WWTP) were not projected to remove these molecules. The unitary operations involved on the sewage treatment in aerobic WWTP are sometimes carried out under open sky, making the photodegradation with natural sunlight of PPCPs possible. Thus, this study has as the main goal the evaluation of the behaviour of 8 pharmaceuticals and 1 personal care product regarding their photodegradation with natural sunlight in sewage and in ultrapure water. Five photodegradation assays were performed with both matrices fortified with the analytes, as well as a monitoring of such molecules in an aerobic WWTP for 24 h. Out of the nine molecules studied, atenolol and caffeine did not suffer any photolysis. Carbamazepine showed some photodegradation only in the assay with the solar exposure that was less interrupted by clouds. However, its half-life times were as high as 85,4 and 105,8 h, respectively in sewage and in ultrapure water. Naproxen was the most susceptible molecule to suffer photodegradation both in sewage and in ultrapure water, showing half-life times on the range 5,6 – 9,9 h for the former and about half of it for the latter matrix, indicating that the sewage can act as a competitor on the absorbance of solar radiation by the compound. The second most susceptible analyte both in sewage and in ultrapure water was diclofenac, with $t_{1/2}$ between 5,6 and 21,8 h for the former and between 4,5 and 11,1 h for the latter. Such data indicate that for diclofenac, the same attenuation effect observed for naproxen was present. Ibuprofen showed low photodegradation, especially in sewage, as expected, since this molecule does not absorb light within the solar radiation spectrum region that reaches the terrestrial surface (290 to 800 nm). Acetaminophen presented low degradation in ultrapure water, process interfered by the sewage matrix.

Propranolol and triclosan were photolabile only in sewage, demonstrating that the indirect photodegradation can have an important function on the attenuation of their concentrations. By monitoring the studied WWTP, it was possible to notice that even the most photolabile contaminants determined throughout the photodegradation assays were not degraded on the real scenario of the aerobic WWTP. Therefore, it can be concluded that six out of the nine compounds studied suffered natural photodegradation, but the configurations involved on the treatment of the sewage do not offer the right conditions for the photolytic processes to occur.

Keywords: Photodegradation; pharmaceuticals and personal care products; wastewater.

Sumário

1. Introdução	1
1.1 Contaminantes emergentes no ambiente aquático	1
1.2 Introdução no ambiente e comprometimento da vida aquática	1
1.3 Fotólise como degradação natural.....	5
2. Revisão Bibliográfica.....	8
3. Objetivos	12
3.1 Objetivo geral	12
3.2 Objetivos específicos.....	12
4. Área de Estudo.....	13
5. Procedimento Experimental	14
5.1 Reagentes	14
5.2 Soluções Padrão.....	16
5.3 Equipamentos	17
5.4 Ensaio de fotodegradação	17
5.4.1 Amostragem e preparo de amostra	17
5.4.2 Potencial hidrogeniônico	18
5.4.3 Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	18
5.4.4 Espectros de absorção no UV-VIS.....	18
5.4.5 Exposição solar.....	19
5.5 Avaliação das concentrações de fármacos na lagoa de aeração de uma ETE aeróbia de lodos ativados.....	20
5.5.1 Amostragem, caracterização e preparo de amostra	20
5.5.2 Extração dos analitos do esgoto (Extração em Fase Sólida – SPE).....	20
5.6 Condições cromatográficas	21
5.8 Quantificação dos analitos.....	23
7. Descarte de resíduos	25
8. Limpeza das vidrarias e dos equipamentos	25
9. Resultados e Discussão	26
9.1 Ensaio de fotodegradação	26
9.2 Monitoramento das concentrações dos contaminantes na lagoa aerada da ETE-Jundiaí.....	56
10. Conclusão	59
12. Referências Bibliográficas	61

1. Introdução

1.1 Contaminantes emergentes no ambiente aquático

Historicamente, os estudos de monitoramento ambiental eram mais direcionados para a quantificação de metais tóxicos, nutrientes e alguns contaminantes orgânicos, como benzeno e etilbenzeno. Entretanto, os avanços nas técnicas de preparo de amostra e de detecção permitiram a avaliação de uma nova classe de contaminantes encontrados na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (PAL et al., 2014) possibilitando o melhor entendimento de suas dinâmicas no ambiente natural. Aliado a isso, as mudanças nos padrões de consumo têm tornado mais frequentes a ocorrência de vários desses contaminantes no ambiente aquático. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U. S. EPA) define o termo “Contaminante Emergente” como sendo qualquer substância sintética ou de origem natural que não possua limites máximos estabelecidos na legislação, com potencial risco ao ecossistema ou à saúde humana (EPA, 2018).

Tendo em vista que os estudos de toxicidade realizados usualmente são de toxicidade aguda e que os ensaios não levam em conta misturas de contaminantes encontrados no ambiente natural, pouco se sabe sobre os reais efeitos nocivos dessas moléculas. Sendo assim, a legislação atualmente vigente no Brasil, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 2005 (BRASIL, 2005), não estabelece limites máximos permitidos para essa classe de contaminantes nos corpos hídricos. São parte da classe de contaminantes emergentes os fármacos de uso humano e veterinário, produtos de higiene pessoal, surfactantes, retardantes de chama, pesticidas, desreguladores endócrinos, entre outros (PAL et al., 2014).

1.2 Introdução no ambiente e comprometimento da vida aquática

O aporte de um contaminante no ambiente aquático pode ocorrer via lançamento pontual, como na disposição de efluente de uma estação de tratamento

de esgoto (ETE) em um corpo d'água receptor, ou de forma difusa como na aplicação de pesticidas em áreas agrícolas. A resistência à degradação pelos processos biológicos e físico-químicos convencionalmente empregados no tratamento de esgoto sanitário em conjunto com o contínuo aporte de fármacos e produtos de higiene pessoal, têm como consequência a natureza pseudo-persistente de muitos desses contaminantes. Dessa maneira, o lançamento desse efluente, seja bruto ou tratado, é um mecanismo bastante significativo de introdução de fármacos e produtos de higiene pessoal no ambiente aquático (KANAKARAJU, 2018).

Uma vez lançado ou carregado até o corpo hídrico, o contaminante orgânico está sujeito a processos físico-químicos e biológicos de transformação, tais como volatilização, complexação, fotólise, hidrólise e biodegradação. Um contaminante quando volátil e pouco solúvel em água é majoritariamente transferido para o compartimento atmosférico, podendo ser transportado para outras regiões e contaminar áreas não impactadas, enquanto que com baixa pressão de vapor este se concentra no corpo hídrico. Uma vez no corpo hídrico, a molécula pode permanecer na fase aquosa, adsorver em partículas suspensas, migrar para o sedimento ou ser absorvida pela biota, a depender das condições do ambiente e de propriedades intrínsecas da molécula (BAIRD e CANN, 2007). Na hidrólise, mecanismo degradativo dependente de fatores como pH, temperatura e presença de catalisadores, os contaminantes são transformados em compostos mais solúveis em água e portanto, menos voláteis (COSTA et al., 2008).

Contaminantes apolares e não ionizáveis tendem a migrar da coluna d'água para sítios lipofílicos como partículas em suspensão, sedimento e tecido adiposo da biota (BAIRD e CANN, 2007). Uma vez na zona fótica, fenômenos de fotodegradação direta e indireta podem contribuir para a degradação das moléculas. A fotodegradação direta é resultado da absorção pela própria molécula do contaminante de radiação solar com energia suficiente para romper algumas de suas ligações. Enquanto isso, no processo indireto de fotólise moléculas fotossensíveis tais como nitrato e espécies reativas de oxigênio absorvem radiação, passam para estados energeticamente excitados e interagem com os

contaminantes, degradando-os (LIN e REINHARD, 2005; CALISTO et al., 2011; JACOBS et al., 2011).

A partição do contaminante orgânico no ambiente aquático pode ser inferida pelo Coeficiente de Partição Octanol-Água (K_{ow}). Este coeficiente é calculado pela razão entre as concentrações do composto em octan-1-ol e em água, em uma mistura dos dois solventes. O contaminante apresenta tendência de permanência na coluna d'água para valores do logaritmo na base 10 do K_{ow} , menores que 2,5, e tendência de migração para material particulado e sedimento quando o logaritmo do K_{ow} é maior que 5 (LI et al., 2015; HAJJ-MOHAMAD et al., 2017). Com essa variável, pode-se também avaliar o potencial de bioacumulação de uma molécula, ou seja, a tendência de aumento da concentração do contaminante em um mesmo nível trófico no ambiente aquático. Quando o logaritmo do K_{ow} de uma molécula é elevado, sua taxa de absorção pelo organismo é mais elevada que sua taxa de eliminação, logo observa-se a bioacumulação. Por outro lado, se o logaritmo do K_{ow} é extremamente elevado, a adsorção do contaminante no sedimento é tão pronunciada que a absorção pela biota é pouco relevante (STUMM e MORGAN, 1995; SPIRO e STIGLIANI, 2009).

A interface entre o sedimento e a coluna d'água de um corpo hídrico está intimamente relacionada com os ciclos biogeoquímicos dos contaminantes nesses dois compartimentos. O sedimento pode significar tanto sumidouro quanto fonte de moléculas, a depender de condições tais como pH, potencial redox, temperatura, entre outras propriedades físico-químicas (BAIRD e CANN, 2007).

Nos processos de degradação biológica os microrganismos utilizam receptores de elétrons para oxidar a matéria orgânica lábil, inclusive a molécula do contaminante, quando possível, a fim de utilizar a energia livre resultante em todos os processos de manutenção à vida. O receptor de elétrons preferencialmente utilizado pela microbiota, por liberar a maior quantidade de energia livre, é o oxigênio dissolvido. Caso a disponibilidade de O_2 seja reduzida, como em um ambiente eutrofizado ou próximo ao sedimento de um corpo hídrico, outras espécies atuam como receptoras de elétrons pela microbiota aeróbia facultativa e anaeróbia, como MnO_2 , NO_3^- , $Fe(III)$ e SO_4^{2-} . A biodegradação de contaminantes no ambiente só é

possível caso essas moléculas apresentem baixa ou nenhuma toxicidade para a microbiota presente (STUMM e MORGAN, 1995; SPIRO e STIGLIANI, 2009).

Os estudos de toxicidade de contaminantes normalmente levavam em conta majoritariamente a toxicidade aguda, cuja exposição do organismo teste ao composto ocorre em doses elevadas e por períodos curtos de exposição. Os testes de toxicidade aguda para contaminantes emergentes são pouco representativos do cenário real, visto que a introdução de fármacos e produtos de higiene pessoal no ambiente aquático ocorre em concentrações muito baixas, na ordem de ng L^{-1} , mas de forma contínua. Testes de toxicidade crônica em que os organismos são submetidos a doses baixas e exposições prolongadas são úteis e retratam melhor o que ocorre no ambiente natural. Outro fator importante, que vem sendo considerado em trabalhos recentes, é o efeito gerado quando se tem uma mistura de contaminantes. Ensaio com moléculas individuais não levam em conta os efeitos sinérgicos e antagônicos provenientes das interações dos contaminantes. No primeiro, a toxicidade da mistura é maior que a soma das toxicidades individuais das moléculas, enquanto que no segundo a toxicidade da mistura é menor que a soma das toxicidades individuais de cada molécula. Nos últimos anos observa-se uma tendência dos trabalhos científicos em abordar a dinâmica dos CE mimetizando de forma mais próxima o cenário real quanto aos tipos de toxicidade e misturas de compostos estudados (POUNDS et al., 2008; BRAUSCH e RAND, 2011; LEE et al., 2011; PABLOS et al., 2015; NICA et al., 2015; WILKINSON et al., 2016; DI POI et al., 2018; KOUTINAS et al., 2019).

A toxicidade aguda surge da interferência em processos biológicos essenciais, enquanto que a crônica está associada com a interferência em uma cadeia de eventos bioquímicos que acabam resultando no efeito deletério em um tempo maior de exposição. O índice mais utilizado na avaliação de toxicidade aguda feita com ensaios biológicos é o LD_{50} , que representa a dose letal para 50% da população estudada, representada em massa de contaminante por peso corporal do indivíduo. Valores baixos de LD_{50} indicam toxicidade elevada do contaminante estudado (BAIRD e CANN, 2007; SPIRO e STIGLIANI, 2009). Os três efeitos tóxicos que mais preocupam a saúde humana são os efeitos mutagênicos, capazes de

modificarem o DNA; carcinogênicas, potenciais causadores de câncer; e teratogênicas, responsáveis por má formação fetal (STUMM e MORGAN, 1995).

1.3 Fotólise como degradação natural

Muitos dos fármacos utilizados, como os antibióticos, são excretados somente parcialmente metabolizados e atravessam as ETEs sofrendo degradação parcial ou até desprezível, dada suas elevadas solubilidades em água e baixas biodegradabilidades. Uma vez que os fármacos foram projetados para apresentarem resistência frente à biodegradação, esse importante mecanismo de atenuação presente nas ETEs torna-se inibido. Além disso, como via de regra, fármacos utilizados via oral são resistentes frente à hidrólise, o que limita a atenuação das concentrações desses contaminantes a processos fotolíticos.

A fotodegradação desempenha uma importante rota de atenuação das concentrações de fármacos e produtos de higiene pessoal em ambientes aquáticos com baixa turbidez (SALGADO et al., 2013; WANG et al., 2017). A fotodegradação direta é mais pronunciada para moléculas contendo grupos cromóforos como fenol, nitro, carboxila e heteroátomos contendo pares de elétrons não ligantes. Este último é responsável pela absorção de radiação para moléculas como naproxeno e propranolol, fármacos susceptíveis a processos fotolíticos (LIN e REINHARD, 2005; KHETAN e COLLINS, 2007). Para que a quebra dos contaminantes ocorra, estes devem absorver radiação em comprimentos de onda maiores que 290 nm, que é o início do espectro de radiação eletromagnética de emissão solar que chega à superfície terrestre (BOREEN et al., 2003; KHETAN e COLLINS, 2007).

Alguns estudos mostram que na fotodegradação indireta, espécies como nitrato e oxigênio nos estados singlete e tripleto são os principais fotossensibilizadores, sendo capazes de gerar radicais hidroxila, responsáveis por esse tipo de degradação, bem como a matéria orgânica dissolvida (MOD) (XU et al., 2011; JACOBS et al., 2011; DONG et al., 2015; LI et al., 2017; WANG et al., 2017). A FIGURA 1.1 contém os possíveis mecanismos de fotodegradação indireta de contaminantes orgânicos envolvendo a geração de intermediários reativos pela matéria orgânica dissolvida. A incidência de radiação solar na matriz real contendo

MOD promove a absorção de radiação pelos constituintes da MOD, com excitação dessas moléculas a estados excitados singlete ($^1\Delta\text{MOD}^*$). A molécula excitada pode então retornar ao estado fundamental ao perder energia, ou por meio de um cruzamento intersistema passar para o estado excitado tripleto ($^3\Delta\text{MOD}^*$), com posterior retorno ao estado fundamental ou interação com outras espécies presentes. A excitação da MOD ao seu estado excitado singlete envolve a passagem do elétron de valência para o nível energético superior com manutenção de seu *spin*, enquanto que na excitação ao estado tripleto esse fenômeno ocorre acompanhado de mudança do *spin* do elétron de valência. A MOD no estado excitado tripleto pode interagir por transferência de energia ou elétron com o oxigênio molecular no estado tripleto ($^3\Delta\text{O}_2$), formando O_2 no estado excitado singlete ($^1\Delta\text{O}_2^*$) ou espécies reativas de oxigênio, como ânions radicalares de superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-} / \text{HO}_2^{\cdot}$) (FIGURA 1.1 (a) e (b)). Esses intermediários radicalares são capazes de gerar peróxido de hidrogênio, que por sua vez, se decompõem em radicais hidroxila mesmo sem absorverem radiação. Tanto os intermediários $^1\Delta\text{O}_2^*$ e as espécies radicalares de oxigênio formadas, quanto o H_2O_2 , podem interagir com a molécula do contaminante orgânico, oxidando-o (FIGURA 1.1 (f) e (g)). A MOD em ambos estados excitados (singlete e tripleto) pode interagir com as moléculas do contaminante por processos tais como transferência de energia, de elétron ou abstração de hidrogênio, fotodegradando-as (FIGURA 1.1 (c), (d), (e), (h), (i) e (j)) (YAN e SONG, 2014).

Para alguns contaminantes, os radicais hidroxila, uma importante espécie reativa de oxigênio, são os maiores responsáveis por suas degradações no ambiente real. Na presença de ferro e meio ácido, este intermediário é produzido pela reação do íon metálico com o peróxido que surge da irradiação da MOD (JACOBS et al., 2012). A MOD pode tanto promover a fotólise, seja por transferência de elétron, abstração de hidrogênio ou pela geração de intermediários reativos, quanto dificultar este processo por competir na absorção da radiação solar incidente (ANDREOZZI et al., 2003; GARG et al., 2011; XU et al., 2011; ZHANG et al., 2017). As substâncias húmicas, que compõem uma grande fração da MOD, possuem estruturas poliméricas macromoleculares com agrupamentos fenólicos com elétrons disponíveis capazes de absorverem radiação na região do UV-Vis. Esse fenômeno

pode desacelerar a absorção da radiação pela molécula do contaminante (ANDREOZZI et al., 2003; CALISTO et al., 2011; LIN e REINHARD, 2005), como observado para o triclosan. Em matrizes ambientais, a complexidade de suas composições pode ser tão elevada, que os processos fotolíticos indiretos podem assumir papel predominante.

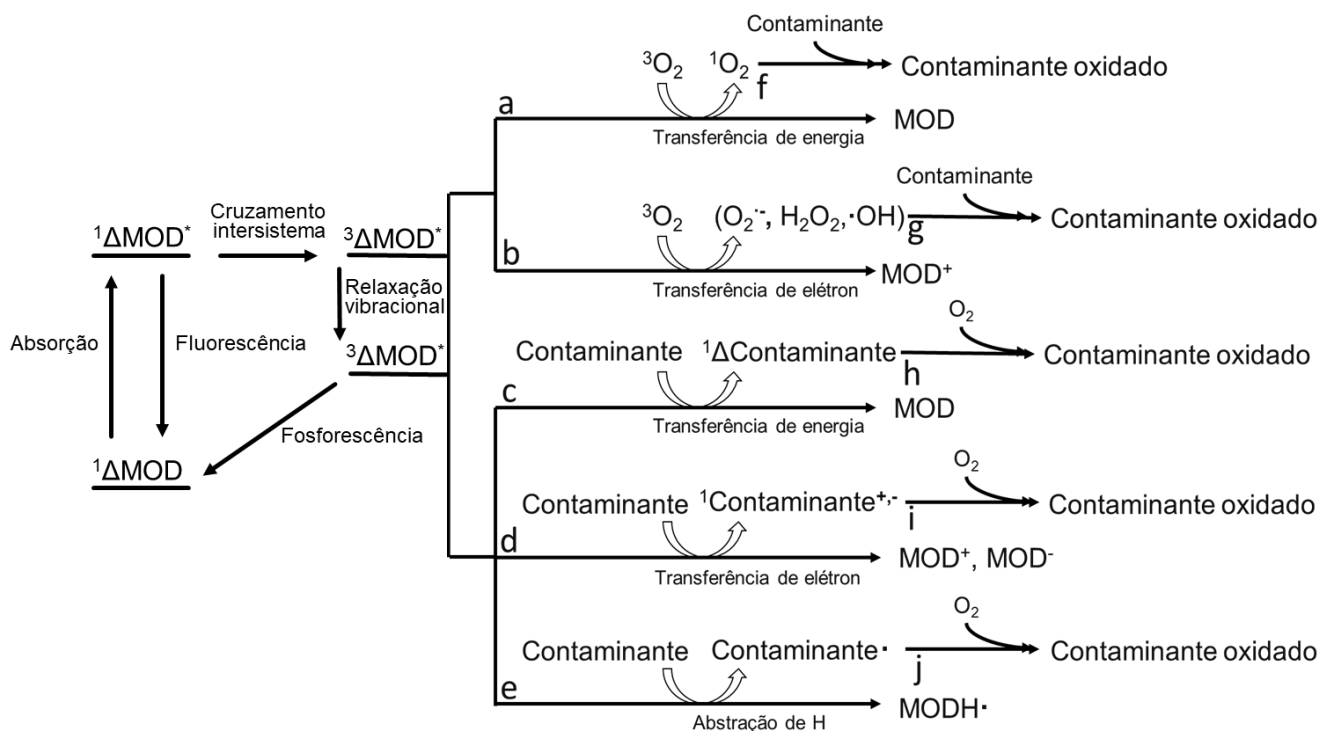


FIGURA 1.1: Esquema dos processos fotolíticos envolvidos na degradação de contaminantes emergentes em matrizes ricas em MOD por formação de espécies reativas de oxigênio ((a), (b), (f) e (g)) e por interação direta do contaminante com $^3\Delta\text{MOD}^*$, seguida de oxidação por O_2 (Adaptado de YAN e SONG, 2014).

A variabilidade da composição das frações orgânicas da MOD interfere em qual efeito será mais pronunciado nos processos fotolíticos. A matéria orgânica dissolvida, quando proveniente majoritariamente de plantas (chamada de alóctone), é composta por ligninas e taninas, o que conferem grupos cromóforos como anéis aromáticos. A MOD também pode ter origem a partir de material excretado por microrganismos e de compostos resultantes da degradação da biomassa microbiana (chamada de autóctone), sendo essas fontes de carbono mais

ricas em grupos cromóforos sulfurados e nitrogenados, quando comparadas aos compostos provenientes de plantas (GUERARD et al., 2009).

No ambiente aquático o que se observa é uma mistura de compostos oriundos dos dois tipos de fontes, alóctone e autóctone. Dessa maneira, a atividade da matéria orgânica dissolvida frente à fotodegradação vai depender da distribuição dos constituintes da matriz.

2. Revisão Bibliográfica

Os estudos de fotodegradação de contaminantes emergentes possibilitaram uma maior compreensão da dinâmica e da persistência desses compostos no ambiente aquático. À fim de padronizar as condições experimentais e minimizar o número de variáveis, alguns autores utilizam configurações em seus estudos que muitas vezes se distanciam do que se observa no cenário real. Fatores como lâmpadas de xenônio ou de mercúrio para simular a radiação solar; uso de matrizes menos complexas, concentrações com ordens de magnitude maiores que as observadas no ambiente real; arranjo dos reatores; e uso de soluções individuais dos compostos são alguns dos fatores que variam entre os estudos.

PACKER et al. (2003) avaliaram a fotólise de diclofenaco (concentração inicial de 30 mg L^{-1}) e naproxeno (concentração inicial de 12 mg L^{-1}) em água ultrapura e água superficial do Rio Mississippi – EUA, sob radiação solar em agosto/2002, setembro/2002 e julho/2003, em Mineápolis – EUA (45° N). Os autores realizaram os experimentos na presença e na ausência de propan-2-ol 1% (v/v), um conhecido inibidor de radicais hidroxila. O volume dos recipientes de quartzo utilizados foi de 10 mL, mas as soluções não preencheram completamente os frascos, para que não houvesse vazamento ou adsorção à tampa dos frascos. Para o ibuprofeno (concentração inicial de 15 mg L^{-1}) a exposição foi feita em reator carrossel com uma lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio (450 W de potência), com volume do reator de quartzo de 70 mL. O diclofenaco apresentou fotolabilidade bastante pronunciada com $t_{1/2}$ em torno de 39 minutos em ambas as matrizes, enquanto que o $t_{1/2}$ do naproxeno foi ao redor de 42 minutos e o ibuprofeno mostrou pouca degradação.

No trabalho de LIN e REINHARD (2005), os autores avaliaram a fotodegradação direta e indireta de soluções de 1 a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cinco fármacos e quatro estrogênios, respectivamente em água ultrapura e em água de rio. Foi utilizada uma lâmpada de xenônio com intensidade de irradiação de $76,5 \text{ mW cm}^{-2}$ e a exposição foi feita imediatamente abaixo da lâmpada em tubo de quartzo cilíndrico de 20 mL de volume. A intensidade da radiação incidente foi comparada à intensidade solar ao meio-dia de um dia típico na metade do verão da Califórnia – EUA. Os autores observaram que a constante de velocidade para a degradação do ibuprofeno foi cerca de 20 vezes maior que o relatado na literatura, sendo esta diferença atribuída a uma ineficiente filtragem da radiação emitida em comprimentos de onda abaixo de 290 nm, portanto mais energéticos. Seu tempo de meia-vida foi de 15h em água de rio e 205h em água ultrapura. Ainda neste trabalho, para o naproxeno e o propranolol, encontrou-se concordância entre o parâmetro cinético k (constante de velocidade) da literatura e do estudo em apenas 60%, sendo a diferença atribuída às diferentes configurações experimentais estabelecidas na literatura. Os tempos de meia-vida para o naproxeno foram de 1,4h e 1,9h em água de rio e água ultrapura, respectivamente, e de 1,1h e 4,4h para o ibuprofeno respectivamente em água de rio e água ultrapura. A matriz real utilizada acelerou os processos de fotodegradação para oito dos nove compostos, sendo essa aceleração atribuída à matéria orgânica dissolvida.

YAMAMOTO et al. (2009) estudaram as cinéticas de fotólise de oito fármacos, entre eles o atenolol, a carbamazepina, o ibuprofeno, o paracetamol e o propranolol, em reatores de 30 mL de quartzo e concentrações iniciais de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em água ultrapura. As soluções dos compostos foram expostas à radiação solar no Japão (34° N) em agosto/2006 e maio/2007, mas nenhuma matriz real foi testada na avaliação da fotodegradação indireta dos compostos. Os tempos de meia-vida do atenolol, da carbamazepina, do ibuprofeno e do paracetamol foram respectivamente de 77h, 84h, 600h e 56h em agosto/2006 e 730h, 2100h, 9900h e 35h em maio/2007.

JACOBS et al. (2011) observaram o efeito de ácidos fúlvicos no comportamento fotolítico do ibuprofeno para concentrações iniciais do fármaco de 2 mg L^{-1} e $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Para isso, os autores utilizaram como matriz ambiental soluções

de ácidos fúlvicos extraídos de três corpos hídricos diferentes, expondo as soluções a um simulador solar com lâmpada de xenônio em arco de 500 W de potência. Determinou-se com um actinômetro que a intensidade da fonte emissora utilizada era 3,7 vezes maior que a intensidade solar ao meio-dia de um dia típico do mês de junho em Columbus – EUA. Observou-se maiores velocidades de degradação para as soluções mais diluídas de ibuprofeno, o que demonstra o efeito da variável concentração nos diferentes resultados apresentados na literatura. O tempo de meia-vida do analito no experimento de menor concentração foi de 36h, enquanto que no de maior concentração foi de 277h.

CARLOS et al. (2012) avaliaram as cinéticas de fotodegradação de seis contaminantes emergentes, entre eles a cafeína, a carbamazepina e o paracetamol. As exposições à radiação foram feitas para soluções individuais e para misturas dos compostos, com concentrações dos analitos em torno de $0,6 \text{ mg L}^{-1}$, na ausência e na presença de ácidos húmicos e fúlvicos em concentrações de 5 e 20 mg L^{-1} . Volumes de 200 mL das soluções foram colocados em frascos cilíndricos de 250 mL e mantidos sob constante agitação, sendo tais amostras submetidas à fotólise por lâmpada de xenônio em arco de 550 W de potência, com faixa de emissão selecionada no intervalo 280 – 550 nm. Para os compostos estudados, a carbamazepina e o paracetamol tiveram suas velocidades de degradação aumentadas em mistura, quando comparadas as suas respectivas soluções individuais, demonstrando que os estudos que avaliam misturas, por se aproximarem mais ao cenário real, podem gerar resultados mais plausíveis com o que realmente ocorre no ambiente. Os tempos de meia-vida da cafeína, da carbamazepina e do paracetamol foram, respectivamente em mistura, de 33h, 20h e 11h.

WANG et al. (2012) avaliaram a fotodegradação de 3 beta-bloqueadores, entre eles o atenolol. A irradiação da amostra foi feita em simulador de radiação solar contendo lâmpada de xenônio de 300 W de potência. Para a fotodegradação indireta, os autores utilizaram uma solução aquosa contendo um material de referência certificado para simular a matéria orgânica natural. Foi determinado neste estudo, que a fotodegradação direta contribuiu com 6,9% da fotodegradação do atenolol, enquanto que para a indireta, 85,4% do processo

ocorreu pela interação do fármaco com o estado tripleto da MOD e 7,2% por radicais hidroxila. O tempo de meia-vida da molécula foi de 8,2 dias em água ultrapura.

MARTÍNEZ-ZAPATA et al. (2013) observaram a fotólise do 4n-nonilfenol e do triclosan em soluções individuais de 2 mg L⁻¹ dos analitos sob lâmpada de xenônio de intensidade 25 mW cm⁻². Os volumes dos sistemas foram de 200 mL e testou-se também a fotolabilidade dos analitos na presença de ácidos húmicos contendo ou não íons férricos. Os experimentos foram realizados em pH 5 e 9, o que permitiu notar que para o triclosan, o pH possui efeito significativo na resposta porcentagem de degradação, visto que a constante de velocidade fotolítica foi maior para o pH 9. As remoções de triclosan após 19 horas de irradiação em pH 5 e pH 9 foram, respectivamente, de 52% e 72%.

No trabalho de DONG et al. (2015) foi observada a fotodegradação de cinco fármacos, entre eles o atenolol e a carbamazepina. A exposição à radiação solar foi feita em água ultrapura e em matriz esgoto durante cinco dias em fevereiro/2012 e março/2012. A intensidade solar foi obtida por um software, sendo as médias de 2,5 e de 3,5 mW cm⁻² respectivamente para as campanhas de fevereiro e de março. O software utiliza algoritmos para criar modelos matemáticos que geram respostas, tais como intensidade solar, a partir de um conjunto de dados atmosféricos fornecido. Os tempos de meia-vida do atenolol variaram entre 1,5 e 3 dias nas duas matrizes estudadas nas duas campanhas, enquanto que o t_{1/2} para a carbamazepina variou entre 0,9 e 3,1 dias nas mesmas condições.

WANG et al. (2017) estudaram a fotodegradação de sete contaminantes emergentes, entre eles a cafeína, a carbamazepina e o triclosan em água ultrapura e em esgoto sanitário. Os autores utilizaram radiação solar e lâmpada de arco de xenônio em arco para os ensaios fotolíticos em tubos de quartzo de 20 mL. Neste trabalho os autores avaliaram também a importância do radical hidroxila na fotólise dos compostos, adicionando-se às soluções propano-2-ol até 2% (v/v). Verificou-se também a importância do fotossensibilizador ¹ΔO₂^{*}, formado pela interação do O₂ dissolvido com a MOD excitada pela radiação emitida, borbulhando-se as soluções com N₂. Os tempos de meia-vida da cafeína, da carbamazepina e do triclosan em água ultrapura foram, respectivamente, de 231h,

81,5h e 1,84h, enquanto que em esgoto sanitário foram de 63h, 31,5h e 3h na mesma ordem.

No trabalho de LI et al. (2017) avaliou-se a fotólise do paracetamol (concentração inicial de 3 mg L⁻¹) com simulador solar contendo lâmpada de xenônio de intensidade de 4 mW cm⁻² em recipiente de quartzo de 20 mL. As matrizes testadas foram água ultrapura e diversas soluções de matéria orgânica extraída de lagos e rios. Os autores encontraram t_{1/2} do paracetamol em água ultrapura de 77h e em esgoto artificial de 18,5h.

3. Objetivos

3.1 Objetivo geral

O trabalho tem como objetivo a avaliação de cinéticas de fotodegradação dos fármacos atenolol, cafeína, carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol, propranolol e do produto de higiene pessoal triclosan sob radiação natural. As matrizes estudadas foram água deionizada e esgoto sanitário da lagoa de aeração de uma ETE aeróbia de lodo ativado. Além disso, o trabalho visou também a verificação da fotodegradação como possível mecanismo de remoção dos analitos na ETE estudada.

3.2 Objetivos específicos

- (i) Quantificar as moléculas de interesse por cromatografia líquida de ultra performance acoplada com espectrômetro de massas em esgoto e em água ultrapura;
- (ii) Avaliar a passividade das moléculas estudadas em sofrerem fotodegradação quando expostas à radiação solar;
- (iii) Comparar a atenuação nas concentrações dos fármacos nos processos fotolíticos em água deionizada e em esgoto sanitário à fim de se avaliar o efeito da matriz neste processo;

- (iv) Obter parâmetros cinéticos para os processos de fotodegradação em água deionizada e em esgoto sanitário;
- (v) Verificar se no cenário real de uma lagoa de aeração de uma ETE aeróbia de lodos ativados a fotodegradação contribui para a remoção dos contaminantes estudados;
- (vi) Avaliar a contribuição das lagoas de aeração e de sedimentação de uma ETE aeróbia nos processos de fotodegradação de fármacos, através de um balanço de massas.

4. Área de Estudo

A estação de tratamento de esgoto de Jundiaí começou a ser construída pela Companhia de Saneamento de Jundiaí (CSJ) em 1998 para dar destino correto a todo o esgoto gerado pela cidade, tendo sido projetada para receber tanto efluente doméstico quanto industrial. O tratamento consiste em lagoas aeradas de mistura completa por ar dissolvido, seguidas por lagoas de decantação. A aeração utilizada, além de prover oxigênio para os processos biologicamente mediados de oxidação da matéria orgânica, permite a homogeneização do esgoto em tratamento. Cada lagoa de aeração possui volume de 450.000 m³, o que resulta em um tempo de retenção hidráulica do esgoto de 5 dias na estação. A capacidade de tratamento é de 1.530 L s⁻¹, podendo chegar a 2.520 L s⁻¹ em períodos de pico, com vazão média anual de 1.100 L s⁻¹ e eficiência de remoção de carga orgânica de 95%, atendendo os pouco mais de 350.000 habitantes da cidade. O consumo energético envolvido em todos os processos é de 2.000 MWh mês⁻¹ (CSJ, 2018).

Na FIGURA 4.1 pode ser observado o funcionamento esquemático da estação de tratamento. Ao chegar à estação, o esgoto bruto passa por um gradeamento (grosso e fino) para remoção de sólidos grosseiros (1). Em seguida, o esgoto é transportado por uma elevatória até o desarenador (2), onde sólidos sedimentáveis são removidos, tais como areia. Esses dois primeiros estágios são conhecidos como Tratamento Preliminar. Na próxima etapa, o esgoto é transportado até o tanque de aeração (3), onde ocorre o tratamento biológico para remoção principalmente da carga orgânica. Após a etapa de tratamento biológico, o esgoto

segue para as lagoas de decantação (4), onde sólidos suspensos, tais como o lodo, decantam, sendo dragados, desidratados por centrifugação e transportados por caminhões (5) para serem tratados através de compostagem termofílica (6), gerando fertilizante.

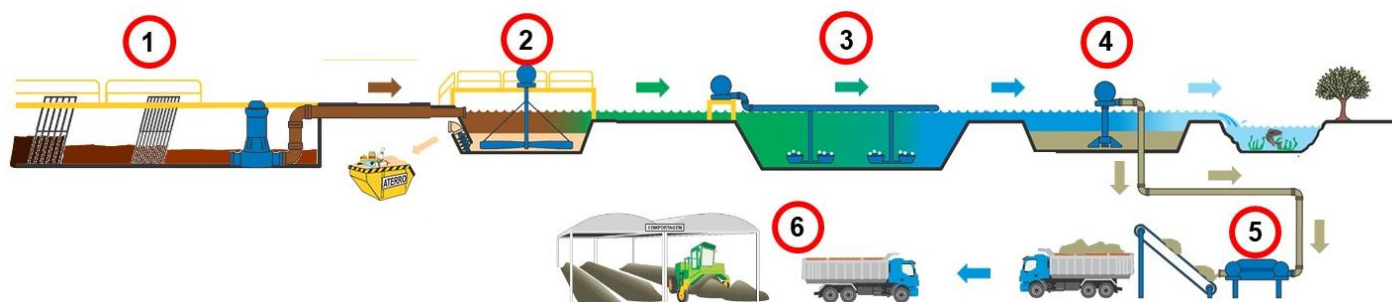


FIGURA 4.1: Representação esquemática do tratamento de esgoto da ETE-Jundiaí (SP) com as etapas de (1) remoção de sólidos grosseiros; (2) desarenação do esgoto; (3) tratamento secundário; (4) decantação e retirada do lodo; (5) transporte do lodo para secagem; e (6) compostagem do lodo (CSJ, 2018).

5. Procedimento Experimental

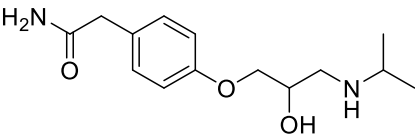
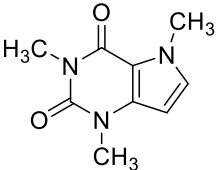
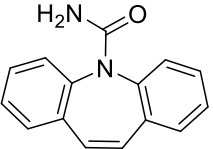
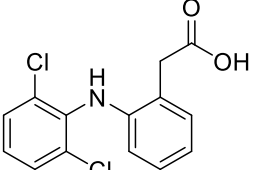
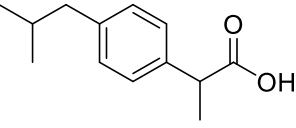
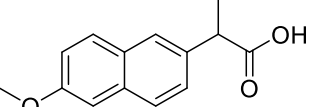
5.1 Reagentes

Os analitos foram quantificados utilizando-se curvas de calibração com padrões de alto grau de pureza (>96%). Os padrões de atenolol, cafeína, carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol, propranolol e triclosan foram adquiridos da Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), e suas estruturas químicas podem ser encontradas na TABELA 5.1, bem como seus valores de pKa. As moléculas isotopicamente lábeis utilizadas neste trabalho como padrões internos foram atenolol-d7, cafeína-d3, carbamazepina-d10, diclofenaco-d4, ibuprofeno-d3, naproxeno-d3, propranolol-d7, triclosan-d3. Essas moléculas foram adquiridas da CND Isotopes (Quebec, Canadá).

Os solventes utilizados nas análises e nos preparos das amostras foram acetonitrila grau HPLC (JT Baker), acetona e metanol grau HPLC (Sigma-

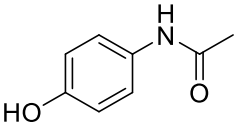
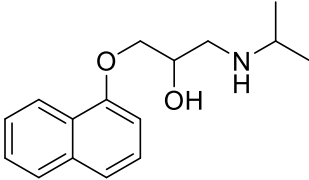
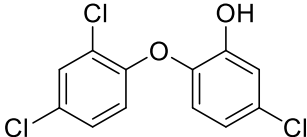
Aldrich), água deionizada (Millipore) e hidróxido de amônio grau HPLC (Sigma-Aldrich).

TABELA 5.1: Analitos estudados com suas estruturas, classes terapêuticas e valores de pKa.

Composto	Estrutura	Classe terapêutica	pKa*
Atenolol		β-Bloqueador	9,6
Cafeína		Estimulante	10,4
Carbamazepina		Antiepilético	13,9
Diclofenaco		Anti-inflamatório	4,2
Ibuprofeno		Analgésico e Anti-inflamatório	5,3
Naproxeno		Analgésico e Anti-inflamatório	4,2

* Dados obtidos em <https://www.drugbank.ca/drugs/DB00316>.

TABELA 5.1: Analitos estudados com suas estruturas, classes terapêuticas e valores de pKa (continuação).

Composto	Estrutura	Classe terapêutica	pKa*
Paracetamol		Analgésico	9,4
Propranolol		β-Bloqueador	9,4
Triclosan		Bactericida	7,9

* Dados obtidos em <https://www.drugbank.ca/drugs/DB00316>.

5.2 Soluções Padrão

As soluções primárias estoques individuais dos padrões nativos (não-deuterados) e deuterados foram preparadas na concentração de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ em metanol. Essas soluções foram armazenadas em frascos de vidro âmbar previamente descontaminados e calcinados a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas, para posterior armazenamento de tais soluções a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ por até 1 ano. A construção da curva analítica foi feita a partir de uma solução contendo todos os analitos avaliados (solução *Mix*). Esta solução *Mix* foi preparada a partir das soluções estoques individuais dos analitos estudados e foi renovada a cada 4 meses.

Os experimentos de fotodegradação envolveram a fortificação das amostras de esgoto com padrões comerciais dos fármacos estudados, obtidos em farmácias da cidade de São Carlos – SP.

5.3 Equipamentos

- Bomba à vácuo (New Pump, AC Eletrotécnica);
- Sistema do tipo Milli-Q® (Merck Millipore, São Paulo – SP, Brasil)
- Mufla (Quimis, Diadema – SP, Brasil)
- Balança analítica Toledo AG245 (Mettler);
- Micropipetas automáticas LABMAT+ (High Tech Lab, Polônia)
- Agitador de soluções modelo AP-56 (Phoenix Luferco, Araraquara – SP, Brasil);
- Sistema manifold à vácuo com 12 portas (Agilent Technologies, Brasil)
- Dry-Block SL 25/16 (SOLAB, Brasil);
- Lavadora ultrassônica UNIQUE modelo USC-4800 com frequência de 40 kHz (Indaiatuba – SP, Brasil)
- Analisador de Carbono Orgânico Total (COT) da Shimadzu TOC-L CPN/CPN (Tóqui, Japão);
- Cromatógrafo Waters com sistema ACQUITY UPLC™ (USA) modelo TqD, com sistema de detecção de massas por triplo quadrupolo (Waters, UK) e fonte de ionização por electrospray (ESI).
- Radiômetro da Cole Parmer Instrument Co., série 9811 (Chicago, EUA), com medida da intensidade da radiação incidente centrada em 365 nm.

5.4 Ensaios de fotodegradação

5.4.1 Amostragem e preparo de amostra

As amostragens foram feitas na Companhia de Saneamento de Jundiaí - SP (CSJ) pela própria equipe da ETE, com as três primeiras coletas e a quinta tendo sido feitas na lagoa de aeração e a quarta na lagoa de decantação. As amostragens foram feitas nos dias 31/07/2017, 11/09/2017, 19/02/2018, 14/05/2018 e 06/08/2018. O armazenamento foi feito em galões de polietileno de 5 L sob refrigeração em banho com gelo para o transporte até o laboratório. No laboratório,

as amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro de 1,2 μm de porosidade, seguida por membrana de 0,7 μm do mesmo material, e por membrana de fibra de nylon de 0,45 μm de porosidade da Sartorius Stedim Biotech (Göttingen, Alemanha). Posteriormente, as amostras foram encaminhadas para caracterização e para os ensaios de fotodegradação, iniciados no dia seguinte ao dia da filtração, durante cinco dias.

5.4.2 Potencial hidrogeniônico

O pH das amostras de esgoto foi medido após a etapa de filtração com o uso de um pHmetro portátil da marca Digimed, modelo DM-2P previamente calibrado e um eletrodo de pH da marca Sensoglass, modelo SRR03.

5.4.3 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

As amostras de esgoto foram caracterizadas quanto ao teor de carbono orgânico dissolvido. Para isso, uma alíquota do esgoto filtrado foi acidificada com solução de ácido fosfórico concentrado de forma que o pH fosse ajustado para 2 para sua preservação. As amostras foram armazenadas em geladeira até a data de análise, e a quantificação realizada por um analisador de carbono orgânico total.

5.4.4 Espectros de absorção no UV-VIS

As amostras de esgoto foram caracterizadas quanto aos seus espectros de absorção na região do UV-Vis (200 a 800 nm) por um espectrofotômetro. Para análise, as amostras foram diluídas com água ultrapura nas proporções 1:1 ou 1:3 (v/v), a depender da concentração de grupos cromóforos nas amostras. Fez-se também a análise dos perfis de absorção no UV-Vis dos analitos individuais em concentrações de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ou $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, a depender da absorvidade molar dos compostos.

5.4.5 Exposição solar

Em cada experimento de fotodegradação, foram fortificadas com solução dos fármacos estudados, 12 garrafas PET de 550 mL de volume, sendo essas garrafas correspondentes a quatro condições experimentais em triplicata. As condições testes usadas foram: esgoto na (i) presença de luz solar (“Esgoto Claro”) e (ii) ausência de luz solar (“Esgoto Escuro”); e água ultrapura na (iii) presença (“Milli-Q Claro”) e (iv) ausência de luz solar (“Milli-Q Escuro”). A solução utilizada para a fortificação das matrizes água ultrapura e esgoto foi preparada com os padrões comerciais em metanol, de tal maneira que a concentração individual dos analitos fosse de 300 mg L⁻¹.

As garrafas PET contendo as amostras “Esgoto Escuro” e “Milli-Q Escuro” foram envoltas em folhas de alumínio, de forma a refletir a radiação solar incidente. Em cada garrafa foi adicionado o volume de 5 mL da solução de 300 mg L⁻¹ dos fármacos, completando-se o volume das garrafas com água deionizada ou com amostra de esgoto, de forma a minimizar um eventual *headspace* formado. Dessa maneira, garantiu-se que a diminuição das concentrações dos fármacos não estivesse associada com a degradação pelo oxigênio atmosférico.

As garrafas PET foram colocadas sob exposição à radiação solar em São Carlos (SP) (21,98° S; 47,88° O) em uma bandeja de plástico contendo água e um termômetro submerso, possibilitando assim o monitoramento da temperatura ao longo dos períodos de exposição solar ao longo dos cinco dias de ensaio de fotodegradação. Após a homogeneização das amostras fortificadas e ao início da exposição à radiação solar, foi retirada uma alíquota de 1 mL de cada uma das garrafas para quantificação dos fármacos no tempo 0 horas de exposição (início da exposição às 09h00min), fechando-as de forma a sempre minimizar a formação de *headspace*. Adicionalmente, foram retiradas alíquotas no intervalo de 1 hora durante o período de 7 horas. Para as análises cromatográficas, adicionou-se em cada *vial* 550 µL de água ultrapura, 200 µL de cada alíquota retirada nos tempos de exposição, 200 µL de metanol grau HPLC e 50 µL de uma mistura 1 mg L⁻¹ das moléculas deuteradas individuais. As amostras contendo esgoto foram então filtradas em filtros de seringa com membranas de difluoreto de polivinilideno (PVDF)

e porosidade de 0,22 μm da marca Analítica[®] (São Paulo, Brasil), e as concentrações dos analitos foram determinadas por LC-MS/MS triplo-quadrupolo. A intensidade solar foi medida em intervalos de 15 minutos a partir do início da exposição, até a última coleta das alíquotas de cada dia do experimento com o uso de um radiômetro, que avalia a intensidade da radiação incidente no comprimento de onda de 365 nm. Este parâmetro foi medido na horizontal (denominado como “Intensidade Horizontal”) e ajustado de forma a medir-se a intensidade máxima momentânea (denominado como “Intensidade Máxima”). Este experimento foi realizado 5 vezes durante o período de vigência do projeto, com o intuito de se avaliar os efeitos de diferentes condições meteorológicas nos perfis de degradação dos compostos estudados.

5.5 Avaliação das concentrações de fármacos na lagoa de aeração de uma ETE aeróbia de lodos ativados

5.5.1 Amostragem, caracterização e preparo de amostra

As amostras da lagoa de aeração foram coletadas em triplicatas em garrafas PET de 500 mL por 24 horas em intervalos de 1 hora no dia 29 de agosto de 2018. Cada garrafa foi armazenada em banho com gelo para o transporte até o laboratório. As medidas de pH foram feitas no local de amostragem e as medidas de COD foram feitas como descritas para os ensaios de fotodegradação. O processo de filtração foi realizado no laboratório de acordo com o descrito para o experimento de fotodegradação.

5.5.2 Extração dos analitos do esgoto (Extração em Fase Sólida – SPE)

O sistema de extração em fase sólida utilizado foi baseado no sistema desenvolvido por SODRÉ et al. (2010). Neste, uma peça em politetrafluoretileno (PTFE) contendo uma válvula do tipo esfera em aço inox com rosca fêmea teve sua parte superior acoplada às garrafas contendo cada amostra e sua parte inferior aos

cartuchos de extração em fase sólida. A parte inferior dos cartuchos foi conectada à bomba peristáltica por uma mangueira de Viton® (flúor elastômero) e a vazão da bomba foi mantida em 3 mL min⁻¹.

O cartucho empregado na extração em fase sólida foi o Oasis HLB® (200 mg, 6 mL) da Waters Corporation (Milford - MA, EUA). A metodologia utilizada para extração em fase sólida das amostras foi a mesma desenvolvida por SOUSA et al. (2014), com modificações nos volumes de amostra e nas etapas de lavagem e eluição dos compostos estudados. O condicionamento dos cartuchos foi feito com duas alíquotas de 5 mL de metanol grau HPLC, seguido de duas alíquotas de 5 mL de água ultrapura. Posteriormente, 100 mL da amostra de esgoto bruto foram fortificados com 50 µL de uma solução 1 mg L⁻¹ de um padrão interno contendo as moléculas isotopicamente marcadas dos analitos. Após a percolação das amostras pelos cartuchos, estes foram lavados com 3 alíquotas de 5 mL de água ultrapura sob vácuo, à fim de minimizar a presença de interferentes provenientes da matriz. Cada cartucho foi então seco em vácuo por 45 minutos, seguido da etapa de eluição com 2 alíquotas de 5 mL de metanol e 3 mL de uma mistura 1:1 (v/v) de metanol e acetona, ambos grau HPLC. A mistura de solventes foi então evaporada sob fluxo de nitrogênio gasoso a 35 °C em tubos de ensaio, e os analitos foram transferidos quantitativamente para um *vial* lavando-se os tubos com 3 alíquotas de 500 µL de metanol grau HPLC. Por fim, a fase orgânica foi evaporada sob fluxo de nitrogênio gasoso a 35 °C, o volume dos *vials* foi aferido para 1 mL de uma mistura 1:3 de metanol:água ultrapura (v/v), e as amostras foram quantificadas por cromatografia líquida de ultra performance com triplo quadrupolo como detector.

5.6 Condições cromatográficas

A separação cromatográfica foi realizada por cromatografia em fase reversa com uma coluna ACQUITY UPLC BEH C18 (2,1 mm x 50 mm e tamanho de partícula de 1,7 µm). Utilizou-se como modo de eluição a eluição gradiente com uma solução 0,5% (v/v) de NH₄OH como eluente A e metanol como eluente B.

A eluição em gradiente envolveu as seguintes condições: 0 – 0,5 min (95% A e 5% B), 0,5 – 1,5 min (55% A e 45% B), 1,5 – 4,5 min (5% A e 95% B), 4,5

– 6,0 min (95% A e 5% B). Sendo assim, o tempo total de análise foi de 6 minutos, sob vazão de 0,3 mL min⁻¹ e volume de injeção de 10 µL.

5.7 Condições de ionização

A ionização das moléculas alvo foi realizada tanto no modo positivo quanto no modo negativo, sendo que a voltagem do capilar foi mantida em 3000 V para o primeiro modo e em 2500 V para o segundo. A vazão do gás de nebulização foi de 20 L h⁻¹ a 500 °C e a do gás de dessolvatação foi mantida em 750 L h⁻¹. A temperatura do bloco da fonte foi configurada em 150 °C. O modo de detecção utilizado foi o SRM (sigla para *Selected Reaction Monitoring*), que ao selecionar um íon precursor de interesse, permite a quantificação de suas transições mais intensas quando fragmentado. Utilizou-se a transição mais intensa do analito não deuterado para quantificação (SRM1), a segunda mais intensa para confirmação (SRM2) e a transição mais intensa das moléculas deuteradas para correção da supressão do sinal analítico. A TABELA 5.2 contém as transições de quantificação e de confirmação de cada analito.

TABELA 5.2: Transições utilizadas na determinação dos analitos estudados no espectrômetro de massas, voltagem do cone e energia de colisão.

Composto	SRM1	Voltagem do cone (eV)	Energia de colisão (V)	SRM2	Energia de colisão (V)
Modo de ionização (<i>Electrospray</i>): Positivo					
Cafeína	195,0 > 138,1	35	20	195,0 > 42,0	30
Cafeína- <i>d</i> ₃	198,0 > 138,0	35	22		
Atenolol	267,0 > 145,0	32	30	267,0 > 190,0	20
Atenolol- <i>d</i> ₇	274,0 > 145,0	32	28		
Carbamazepina	237,1 > 194,1	33	20	237,1 > 192,0	20
Carbamazepina- <i>d</i> ₁₀	247,0 > 204,0	33	25		
Propranolol	260,1 > 72,0	34	24	260,1 > 116	22
Propranolol- <i>d</i> ₇	267,2 > 72,0	34	25		

TABELA 5.2: Transições utilizadas na determinação dos analitos estudados no espectrômetro de massas, voltagem do cone e energia de colisão (continuação).

Composto	SRM1	Voltagem do cone (eV)	Energia de colisão (V)	SRM2	Energia de colisão (V)
Modo de ionização (<i>Electrospray</i>): Negativo					
Paracetamol	150,0 > 107,1	20	18	150,0 > 150,0	
Paracetamol-d ₃	153,0 > 107,1	20	18		
Naproxeno	229,0 > 170,1	15	15	229,0 > 185,1	8
Naproxeno-d ₃	232,0 > 188,0	12	8		
Ibuprofeno	205,1 > 161,1	15	8	205,1 > 205,1	5
Ibuprofeno-d ₃	208,0 > 164,0	15	8		
Diclofenaco	294,0 > 250,1	20	12	296,0 > 252,0	12
Diclofenaco-d ₄	298,0 > 254,0	20	12		
Triclosan	286,9 > 35,0	18	10	288,9 > 35,0	7
Triclosan-d ₃	292,6 > 35,0	18	10		

5.8 Quantificação dos analitos

Os analitos foram determinados por um cromatógrafo líquido de ultraperformance hifenado a um analisador de massas do tipo triplo quadrupolo (Waters, modelo TQD), com modo de ionização por *electrospray* (ESI).

Utilizou-se como software para análise dos espectros de massas o MassLynx™ 4.1 (Waters Corporation), o tratamento dos dados foi realizado no Microsoft Office Excel® e os gráficos no Origin®. As normas para as determinações analíticas tiveram como base a diretiva da União Europeia 2002/657/EC que estabelece os padrões mínimos exigidos para efetivação dos métodos de quantificação (EUROPEAN COMMISSION, 2002). Sendo assim, quando necessário, exclui-se dos conjuntos de triplicatas todos os pontos que tornavam o desvio padrão relativo maior que 20% no cálculo das médias dos valores. As concentrações dos analitos nas amostras foram determinadas pelas equações de reta obtidas com as curvas de calibração feitas com padronização interna.

6. Cinéticas de fotodegradação

Aos perfis de decaimento das concentrações de cada analito ao longo dos cinco dias de exposição solar dos cinco ensaios fotolíticos, aplicou-se os modelos cinéticos de primeira e de segunda ordem, respectivamente descritos pelas equações (1) e (2) a seguir. Nessas equações, o parâmetro $[x]_t$ corresponde à concentração do composto no tempo t , $[x]_0$ à concentração do mesmo no tempo inicial, k ao coeficiente de velocidade e t ao tempo de exposição solar. Para que a decisão quanto ao modelo cinético utilizado fosse tomada, levou-se em conta o parâmetro coeficiente de correlação ao quadrado (r^2), bem como o teste de variância (teste F) da regressão. Este segundo avaliou se houve diferença significativa entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos da regressão, sendo que o critério de aceitação utilizado foi $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ ao nível de confiança de 95%.

$$\ln([x]_t) = \ln([x]_0) - k \cdot t \quad \text{Equação (1)}$$

$$\frac{1}{[x]_t} = \frac{1}{[x]_0} + k \cdot t \quad \text{Equação (2)}$$

Uma vez que os modelos cinéticos para todos os compostos que fotodegradaram nos cinco ensaios fotolíticos se adequaram melhor ao modelo de primeira ordem, este foi utilizado para determinação dos tempos de meia-vida de cada analito em cada ensaio. Para isso, os seguintes cálculos foram realizados:

Em $t = t_{1/2}$, $[x]_t = 0,5[x]_0$. Logo,

$$\begin{aligned} \ln(0,5[x]_0) &= \ln([x]_0) - k \cdot t_{1/2} \\ \ln(0,5[x]_0) - \ln([x]_0) &= -k \cdot t_{1/2} \\ \ln\left(\frac{0,5[x]_0}{[x]_0}\right) &= -k \cdot t_{1/2} \end{aligned}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad \text{Equação (3)}$$

No caso de alguma queda das concentrações das moléculas alvo nas garrafas cobertas com folhas de alumínio, o modelo cinético foi aplicado, descontando-se o valor da constante de velocidade no escuro do valor da constante de velocidade obtida para a cinética na garrafa sem a cobertura de folha de alumínio. Este procedimento foi baseado na diretiva 835.2210 do escritório de prevenção, pesticidas e substâncias tóxicas da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1998).

Os perfis de decaimento das concentrações de cada analito serão apresentados normalizados com relação à concentração inicial de cada condição experimental estudada (“Esgoto Claro”, “Milli-Q Claro”, “Esgoto Escuro” e “Milli-Q Escuro”).

7. Descarte de resíduos

Os resíduos gerados durante a realização dos experimentos foram devidamente coletados, armazenados e encaminhados ao Departamento de Gestão de Resíduos da Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, para correto tratamento.

8. Limpeza das vidrarias e dos equipamentos

Toda a vidraria utilizada foi previamente lavada com água deionizada, seguido de etanol e acetona, enxaguando-se cada frasco três vezes com cada solvente. Em seguida, as vidrarias que não eram de exatidão foram aquecidas em mufla por 4 horas a 400 °C para eliminação de possíveis resíduos orgânicos ainda presentes mesmo após as etapas de lavagem. Os vials utilizados nas injeções analíticas foram descontaminados por uma etapa inicial de imersão em metanol:água (1:1, v/v) com 1% (v/v) de ácido fórmico, uma segunda em metanol:água (1:1, v/v) e uma terceira em metanol:acetona (1:1, v/v), com cada

etapa em banho de ultrassom por 15 minutos. Por fim os vials foram submetidos à calcinação como descrito anteriormente.

9. Resultados e Discussão

9.1 Ensaios de fotodegradação

9.1.1 Intensidade solar

Os perfis de intensidade solar medidos durante os períodos dos experimentos de fotodegradação são mostrados na FIGURA 9.1, com os eixos na vertical sendo a intensidade solar medida em mW cm^{-2} e na horizontal os horários medidos dentro do intervalo 9h – 16h dos 5 dias de ensaio, para cada uma das 5 campanhas. Períodos de sol coberto por nuvens são observados quando as intensidades solares máxima e horizontal apresentam o mesmo valor. Sendo assim, o perfil de setembro de 2017 apresentou incidência de radiação solar com céu aberto durante os cinco dias de experimento, com exceção do final do quinto dia quando observou-se um aumento na concentração de fuligem atmosférica devido a um episódio de queimada próximo ao local de realização do experimento. A campanha de fevereiro de 2018 foi a que apresentou os maiores valores de intensidade solar, com valores próximos a $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$, entretanto com vários momentos de céu coberto por nuvens. As temperaturas variaram nas faixas $19,0 - 23,0 \text{ }^\circ\text{C}$ para o experimento em agosto/2017, $23,0 - 38,0 \text{ }^\circ\text{C}$ para o de setembro/2017, $27,0 - 36,5 \text{ }^\circ\text{C}$ para o de fevereiro/2018, $18,0 - 34,0 \text{ }^\circ\text{C}$ para o de maio/2018 e $20,0 - 35,0 \text{ }^\circ\text{C}$ para o de agosto/2018.

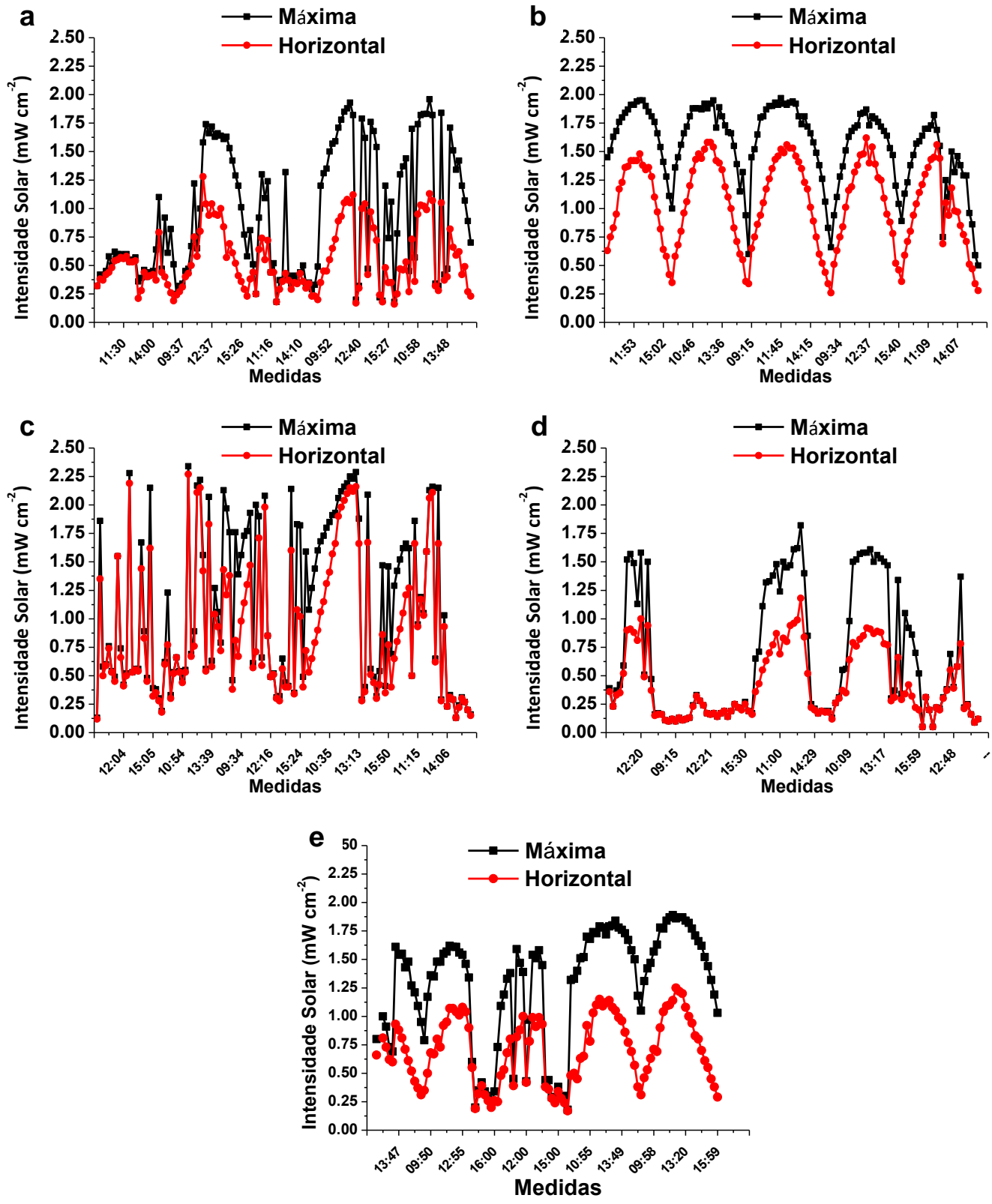


FIGURA 9.1: Perfis de intensidade solar observados com medidas instantâneas do parâmetro. Pontos e linhas em vermelho representam a intensidade solar no plano

das garrafas expostas à radiação solar e pontos e linhas em preto representam a intensidade solar máxima observada ao se manusear o detector do radiômetro. Período dos experimentos: (a) 01 a 05 de agosto de 2017; (b) 12 a 16 de setembro de 2017; (c) 20 a 24 de fevereiro de 2018; (d) 15 a 19 de maio de 2018; e (e) 07 a 11 de agosto de 2018.

9.1.2 Caracterização das amostras de esgoto

As amostras de esgoto sanitário foram caracterizadas quanto ao pH, ao teor de carbono orgânico dissolvido e ao perfil de absorção molecular na região do UV-Vis. Os resultados dos parâmetros pH e COD medidos são mostrados na TABELA 9.1.

TABELA 9.1: Parâmetros pH e COD para as amostras de esgoto utilizadas nos experimentos de fotodegradação.

Amostra	COD (mgC L⁻¹)	pH
Agosto/2017	55,44 ± 0,05	6,29
Setembro/2017	68,63 ± 1,11	6,73
Fevereiro/2018	92,41 ± 0,28	7,82
Maio/2018	43,57 ± 0,40	7,45
Agosto/2018	89,63 ± 0,14	7,41

Os espectros de absorção no UV-Vis das cinco amostras de esgoto apresentaram os mesmos perfis, como exemplificado na FIGURA 9.2, referente à amostra coletada em setembro de 2017.

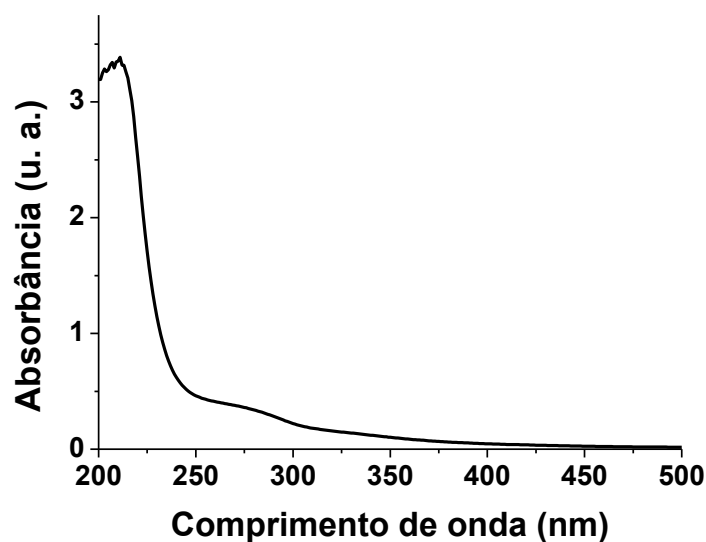


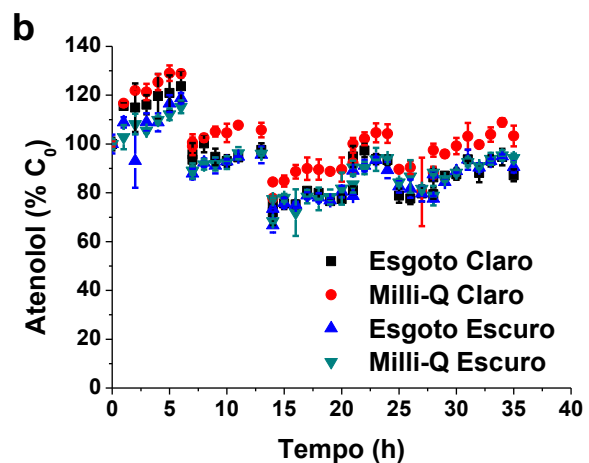
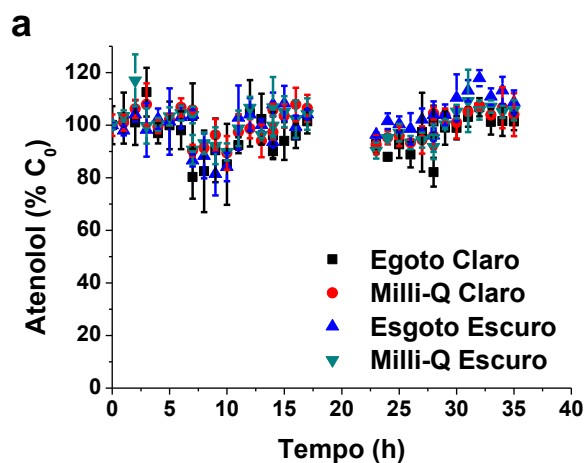
FIGURA 9.2: Espectro de absorção molecular na região do UV-Vis da amostra de esgoto coletada em 11 de setembro de 2017 usada no experimento de fotodegradação.

As amostras de esgoto apresentaram absorção no intervalo de 290 a 500 nm da faixa de comprimentos de onda de interesse para o estudo (290 a 800 nm) Acima de 500 nm a absorção tende a zero, portanto essa faixa foi retirada da FIGURA 9.2. No intervalo de 290 a 500 nm, a absorção da radiação pode ter efeito competitivo frente à absorção pelos analitos, bem como representar o intervalo de absorção de radiação dos fotossensibilizadores presentes na matriz, o que por sua vez, promoveria uma aceleração dos processos fotolíticos. Como será visto mais adiante, ambos os efeitos são observados para os compostos estudados.

9.1.3 Atenolol

O atenolol apresentou recalcitrância frente à fotólise em todos os ensaios tanto em água ultrapura quanto em amostra de esgoto, como pode ser visto na FIGURA 9.3. Essa observação é concordante ao que outros autores propõem em seus estudos, como BAENA-NOGUERAS et al. (2017) e DONG et al. (2015). Ainda na FIGURA 9.3, item f, nota-se que a absorção de radiação na região do UV-Vis maior que 290 nm é mínima para o atenolol, confirmando sua recalcitrância

quanto à fotólise nas condições experimentais empregadas. WANG et al. (2012) determinaram o tempo de meia-vida dessa molécula como sendo de 8,2 dias para degradação direta com lâmpada de xenônio. A fotodegradação indireta foi mais pronunciada, e o estudo mais aprofundado de alguns dos fotossensibilizadores mais importantes mostrou que a matéria orgânica dissolvida no estado excitado apresenta contribuição de 85% para que este processo ocorresse. Para chegar a essa conclusão os autores calcularam as constantes de velocidade de degradação do atenolol em diferentes condições experimentais, de forma a inibir a atividade de cada fotossensibilizador em cada condição. Para isso, utilizou-se propan-2-ol, um conhecido retirador de radicais hidroxila, e água deuterada para avaliar o efeito do radical hidroxila nos processos fotolíticos, bem como desaeração com borbulhamento de N_2 para verificar o efeito do $^1\Delta O_2$.



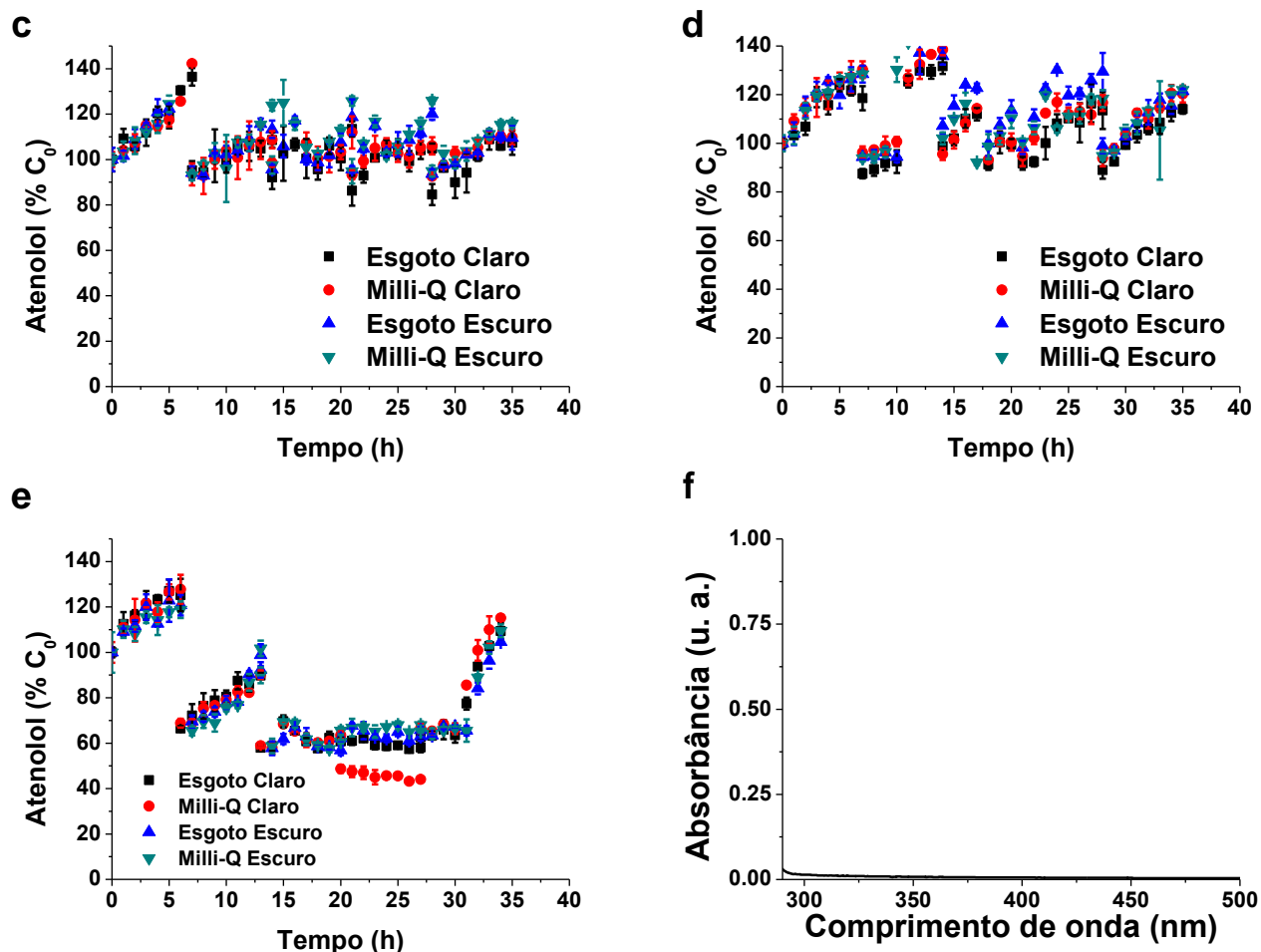


FIGURA 9.3: Perfis de degradação do atenolol ((a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018, (e) ago/2018) e espectro de absorção no UV-Vis em água ultrapura (f). Os círculos vermelhos, os quadrados pretos, os triângulos azuis e os triângulos verdes invertidos correspondem, respectivamente às porcentagens do atenolol em relação às concentrações iniciais nas matrizes e condições esgoto claro, milli-Q claro, esgoto escuro e milli-Q escuro.

Embora na FIGURA 9.3 item (e) observa-se uma queda nas concentrações de atenolol, esse mesmo perfil foi observado nas garrafas cobertas com folha de alumínio tanto para esgoto quanto para água ultrapura. Os perfis no escuro são apresentados na seção “9. Resultados” somente para o atenolol, à fim de demonstrar que as variações nos perfis de decaimento no claro acompanharam as variações no escuro, evidenciando que não houve degradação do fármaco via fotólise. Para os demais analitos, os perfis de concentração no escuro são

mostrados no APÊNDICE, para que a melhor visualização dos dados fosse possível.

No trabalho de WANG et al. (2012) os autores citam o estudo de CHEN et al. (2009) para mostrar a rota de degradação do atenolol. Nessa rota, um elétron é transferido do par de elétrons não ligantes da amina para a matéria orgânica dissolvida presente no estado excitado, formando uma amina radicalar. Em seguida, tem-se a abstração de um hidrogênio na posição alfa à amina, formando-se assim um radical no átomo de carbono na mesma posição. A ligação simples C-O é então rompida, formando-se dois produtos de massas 151 e 133. Essa rota pode ser visto na FIGURA 9.4.

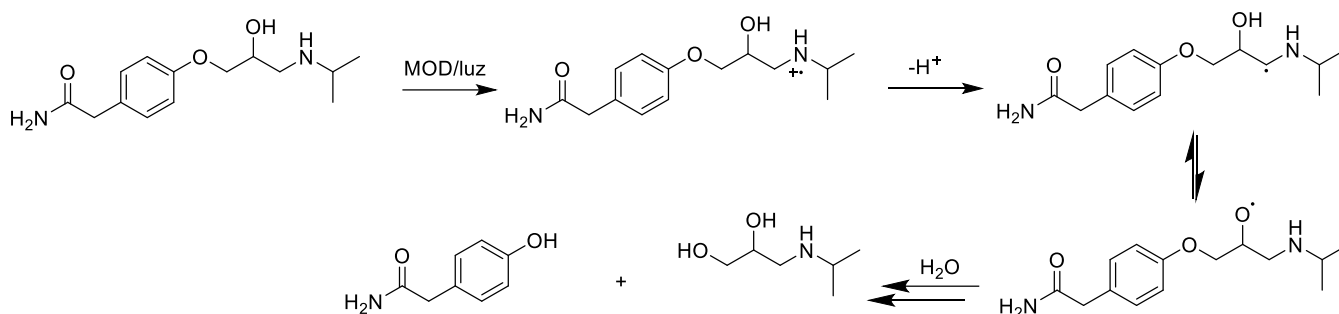


FIGURA 9.4: Rota de degradação do atenolol promovida pela excitação da matéria orgânica dissolvida (Fonte: CHEN et al. (2009)).

9.1.4 Cafeína

Assim como o atenolol, a cafeína também se mostrou recalcitrante frente à fotodegradação mesmo na matriz esgoto estudada (FIGURA 9.5), independentemente das intensidades solares no período dos experimentos. Embora seu espectro de absorção molecular na região do UV-Vis possua um pico de absorção que termina próximo a 300 nm, a cafeína não sofreu degradação.

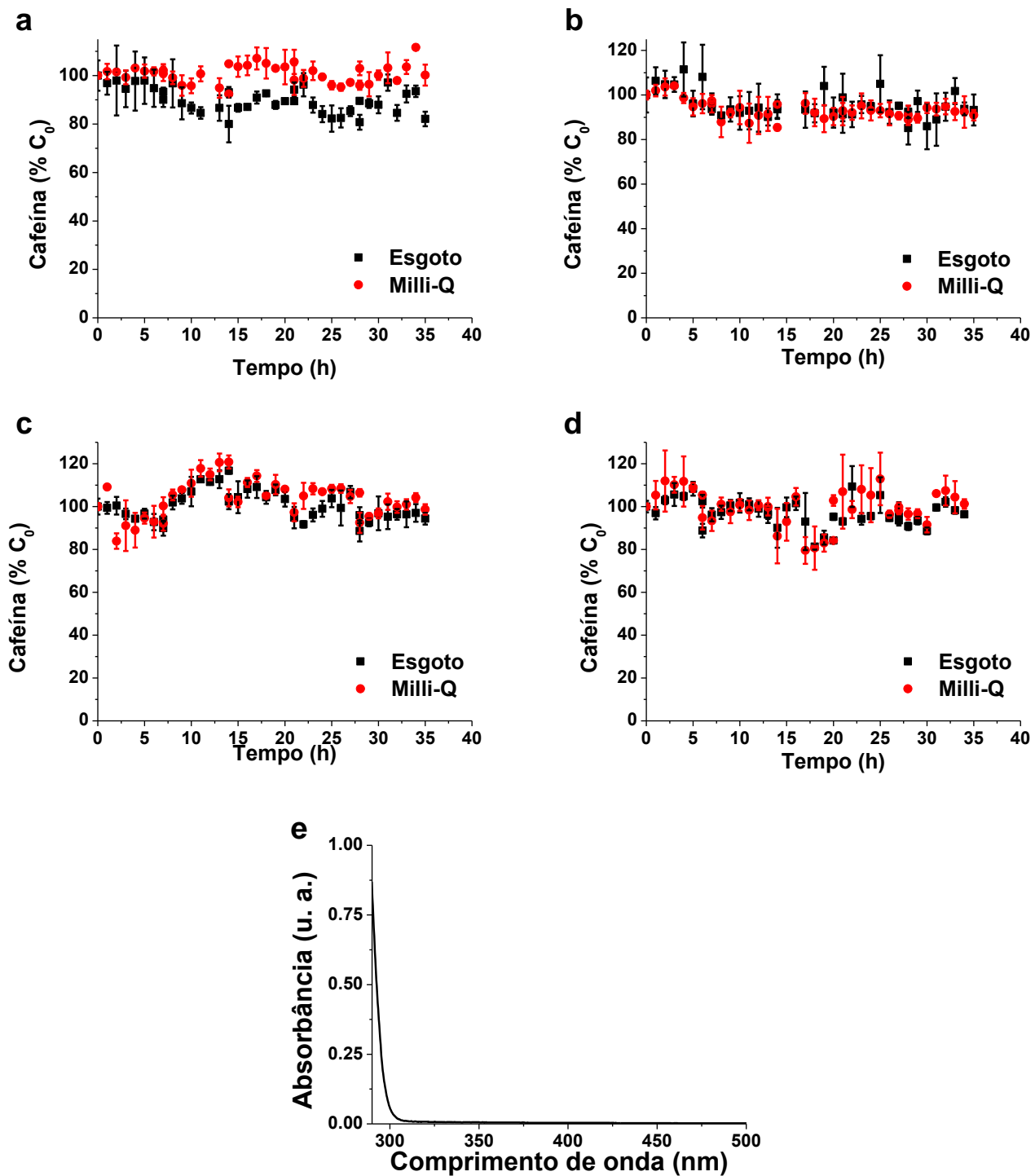


FIGURA 9.5: Perfis de degradação da cafeína ((a) set/2017, (b) fev/2018, (c) mai/2018, (d) ago/2018) e espectro de absorção no UV-Vis em água ultrapura (e). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.

Trabalhos como os de JACOBS et al. (2012) (lâmpada de xenônio como fonte emissora) e WANG et al. (2017) (luz natural como fonte emissora) concordam com o observado. No primeiro estudo os autores verificaram que o radical hidroxila é o principal intermediário reativo responsável pela degradação da cafeína e que concentrações crescentes de nitrato, um importante gerador desse radical, promovem degradações mais rápidas do fármaco. Isso, pois as constantes de velocidade da fotodegradação indireta, quando adicionado aos meios reacionais propan-2-ol, um conhecido retirador de radicais hidroxila, assumem valores muito próximos aos valores das constantes de velocidade da fotodegradação direta. A rota reacional envolvido é descrito no trabalho de TELO e VIEIRA (1997) e mostrado na FIGURA 9.6. Os autores verificaram também que em concentração baixa da cafeína ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) os processos fotolíticos foram favorecidos, quando comparados com concentração inicial duas ordens de magnitude maior, sendo este processo atribuído a reações com espécies de curta e longa vida.

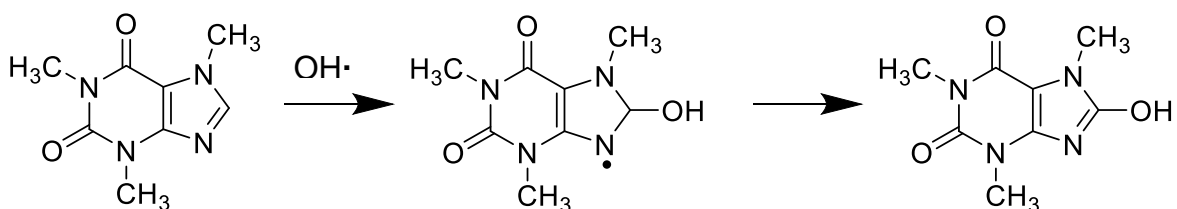


FIGURA 9.6: Rota de degradação da cafeína promovida pela interação com radical hidroxila (Fonte: TELO e VIEIRA (1997)).

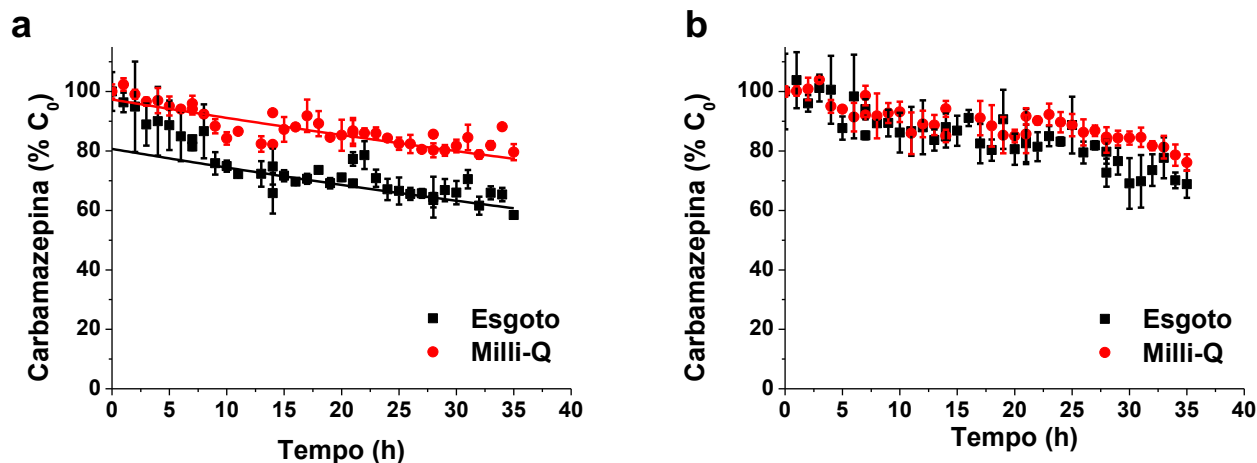
9.1.5 Carbamazepina

A carbamazepina, para quatro dos cinco experimentos, não sofreu fotodegradação em nenhuma das duas matrizes estudadas. No ensaio de setembro de 2017, cuja incidência solar foi a menos interrompida por nuvens, essa molécula foi fotodegradada em ambas matrizes. Os valores de tempo de meia-vida e de porcentagem de remoção são mostrados na TABELA 9.2. Nota-se que a remoção foi maior no experimento contendo a matriz esgoto, com remoção também mais rápida (menor $t_{1/2}$).

TABELA 9.2: Tempos de meia-vida e remoções da carbamazepina após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH da amostra de esgoto usada como matriz.

	Água ultrapura		Esgoto			
	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	COD (mgC L ⁻¹)	pH
Set/2017	105,8 ± 8,5	20,4	85,4 ± 16,6	41,6	68,63 ± 1,11	6,73

Os perfis de decaimento das concentrações de carbamazepina nos experimentos podem ser encontrados na FIGURA 9.7, bem como o espectro de absorção molecular na região do UV-Vis do analito. Embora a carbamazepina absorva radiação na região de interesse (290 – 800 nm), essa banda de absorção não está relacionada com a degradação da molécula via fotólise direta, visto que mesmo com essa absorção a carbamazepina apresentou-se recalcitrante frente ao processo de degradação.



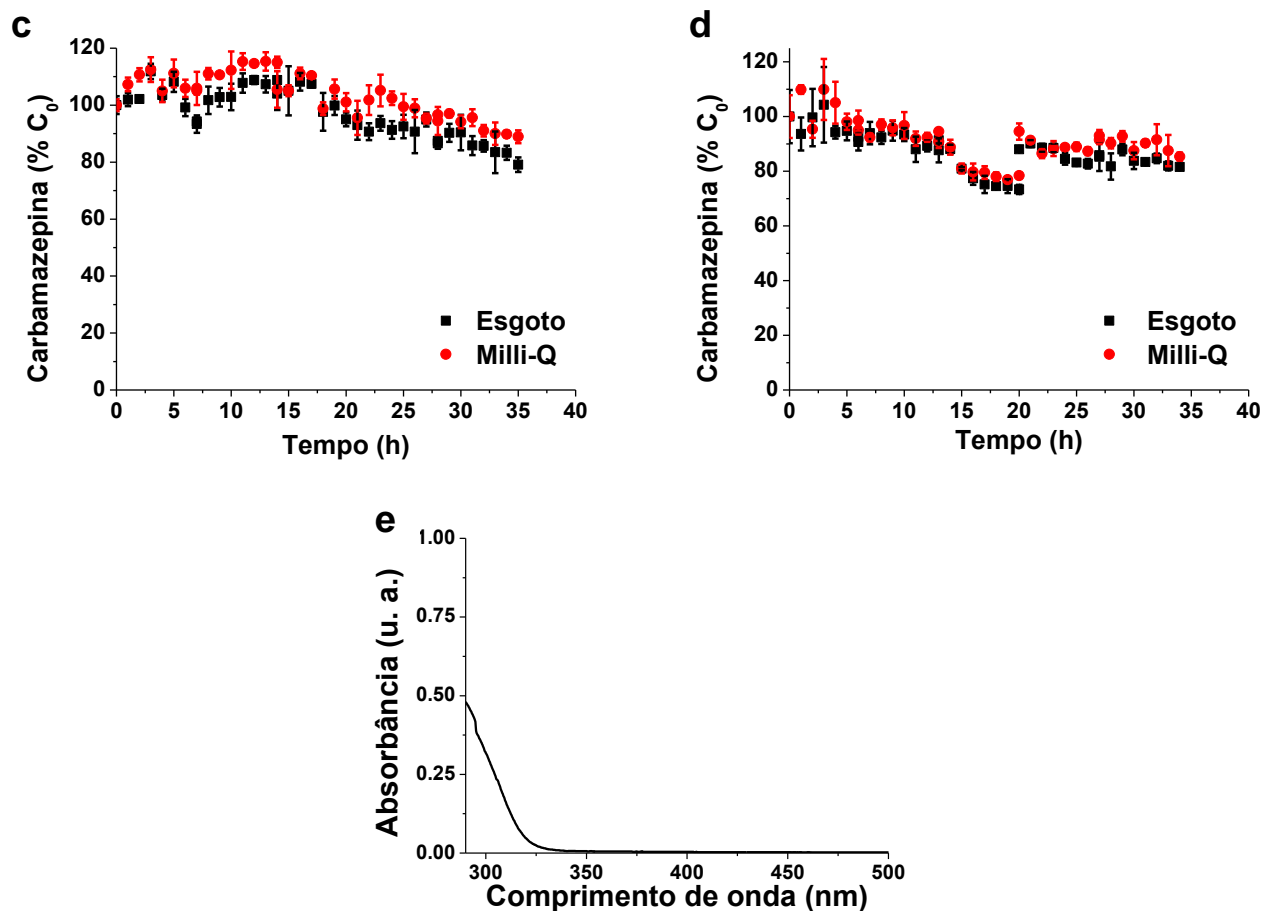


FIGURA 9.7: Perfis de degradação da carbamazepina ((a) set/2017, (b) fev/2018, (c) mai/2018, (d) ago/2018) e espectro de absorção no UV-Vis em água ultrapura (e). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação à concentração inicial nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.

No trabalho de DONG et al. (2015) os autores utilizaram condições bastante próximas às empregadas no presente estudo, tais como radiação solar e esgoto sanitário com exposição por cinco dias. A carbamazepina foi recalcitrante no experimento de fotodegradação direta, enquanto que no de indireta esta foi removida nas faixas de 67 – 74% e 96 – 98% para matrizes esgoto de duas ETEs (A e B) diferentes. Os autores atribuíram ao radical hidroxila uma remoção de 12 a 15% da carbamazepina. As maiores remoções na ETE B foram atribuídas às maiores concentrações de nitrato em suas amostras de esgoto, íon gerador de radicais hidroxila. WANG et al. (2017) determinaram que essa mesma espécie foi

responsável pela remoção de 47% do fármaco, mas muito provavelmente essa diferença pode ser atribuída às diferentes condições experimentais utilizadas, bem como às diferentes matrizes e concentrações de COD. A rota envolvida na fotólise da carbamazepina por ação do fotossensibilizador mencionado, pode ser visto na FIGURA 8.8. YAMAMOTO et al. (2009) encontrou tempos de meia-vida de 84 e 2100 h para a carbamazepina em água ultrapura em exposições à luz natural em dias diferentes, demonstrando sua recalcitrância frente a este processo de degradação.

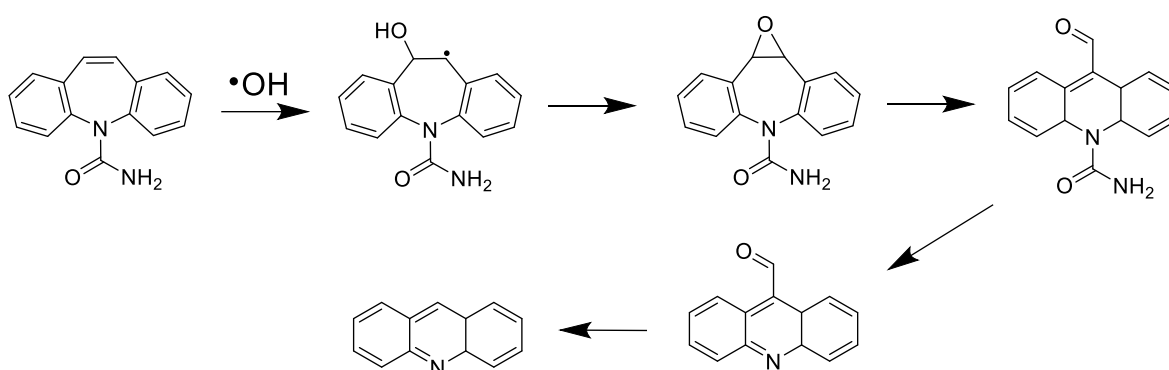


FIGURA 9.8: Rota de degradação da carbamazepina promovida pela interação com radicais hidroxila (Fonte: DUAN et al. (2019)).

9.1.6 Diclofenaco

O diclofenaco foi o segundo composto mais susceptível à fotodegradação tanto em água ultrapura quanto em esgoto. Em geral, observou-se que a presença de matéria orgânica dissolvida desacelerou os processos fotolíticos, mas ainda assim o diclofenaco apresentou-se bastante fotolábil. Isso, pois muito provavelmente a matriz esgoto, por apresentar coloração amarelada, atenuou a radiação incidente no meio. Quando a exposição à radiação solar foi mais pronunciada (set/2017), obteve-se o menor tempo de meia-vida em água e o segundo menor em esgoto, este último atrás somente do experimento onde foram observadas as maiores intensidades solares (fev/2018) e o maior valor de COD. Embora a concentração de carbono orgânico tenha a princípio desacelerado a fotodegradação quando comparada ao processo na matriz água ultrapura, notou-se

que maiores valores de COD no esgoto promoveram menores tempos de meia-vida fotolítica para o diclofenaco (TABELA 9.3).

TABELA 9.3: Tempos de meia-vida e remoções do diclofenaco após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH das amostras de esgoto usadas como matrizes.

	Água ultrapura		Esgoto			
	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	COD (mgC L ⁻¹)	pH
Ago/2017	10,7 ± 0,5	95,1	13,1 ± 0,2	86,1	55,44 ± 0,05	6,29
Set/2017	4,5 ± 0,1	99,2	8,1 ± 0,1	96,3	68,63 ± 1,11	6,73
Fev/2018	4,8 ± 0,2	99,2	5,6 ± 0,4	99,4	92,41 ± 0,28	7,82
Mai/2018	11,1 ± 0,3	85,3	21,8 ± 0,9	70,0	43,57 ± 0,40	7,45
Ago/2018	8,0 ± 0,1	96,6	12,6 ± 0,3	88,9	89,63 ± 0,14	7,41

A FIGURA 9.9 contém os perfis de decaimento fotolítico do diclofenaco, bem como seu espectro de absorção no UV-Vis que apresenta uma banda de absorção com máximo em 273 nm que termina dentro da região 290 – 340 nm e que sustenta sua rápida degradação. ZHANG et al. (2017) discutem em seu trabalho que o mecanismo de degradação direta do diclofenaco envolve a clivagem das ligações C-N-C que liga os dois anéis aromáticos em valores baixos de pH. Discute-se ainda que a desaceleração do processo fotolíticos na matriz real pode estar relacionada com a sobreposição da absorção de radiação pela matriz e pelo analito, bem como pela transferência de elétron da matriz para o estado excitado tripleto do fármaco, seguido de sua regeneração pelo O₂ dissolvido com formação de O₂⁻. MUSA e ERIKSSON (2009) propuseram uma rota de degradação fotolítica do diclofenaco, utilizando química quântica computacional, cujos produtos formados também foram vistos no trabalho de ZHANG et al. (2017). A rota proposta no primeiro estudo é mostrada na FIGURA 9.10.

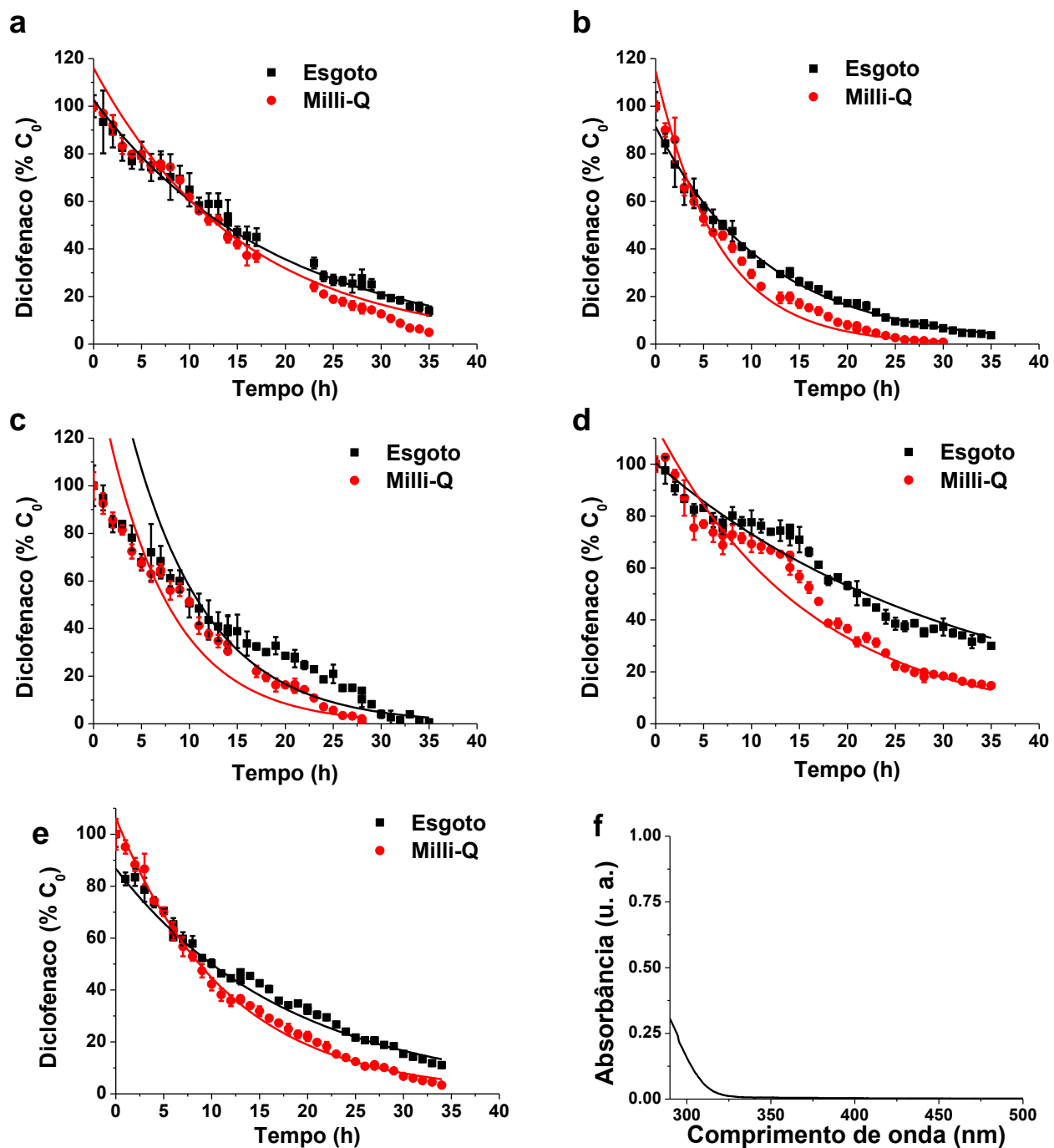


FIGURA 9.9: Perfis de degradação do diclofenaco ((a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018, (e) ago/2018) e espectro de absorção no UV-Vis em água ultrapura (f). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.

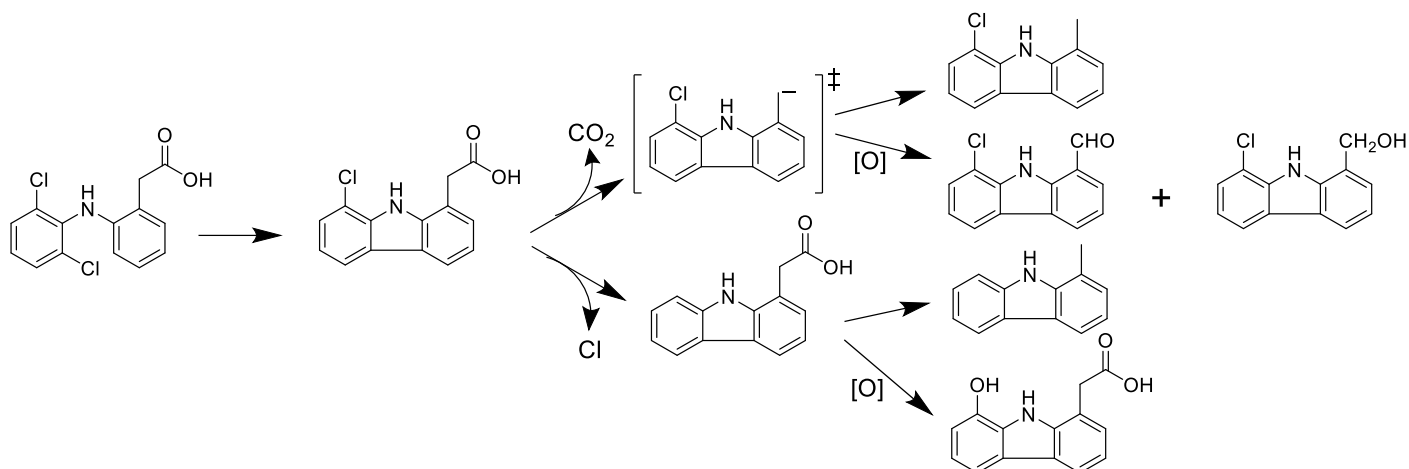


FIGURA 9.10: Rotas de degradação do diclofenaco promovida pela fotólise direta do fármaco (Adaptado de MUSA e ERIKSSON (2009)).

9.1.7 Ibuprofeno

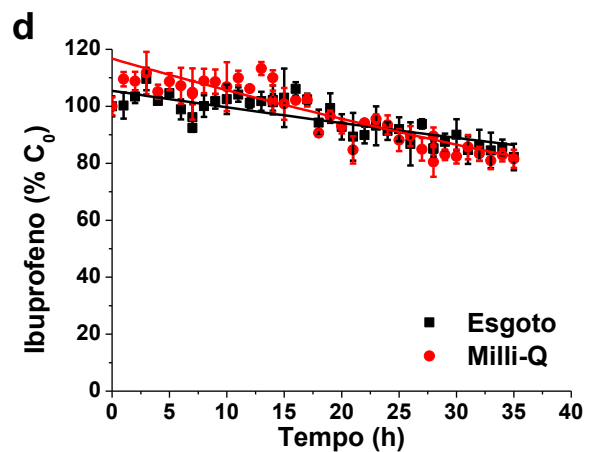
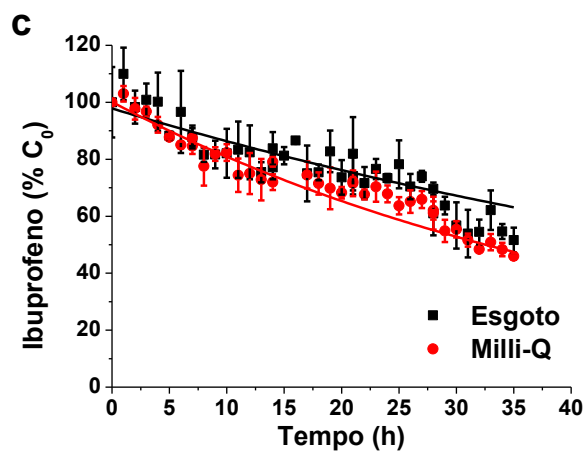
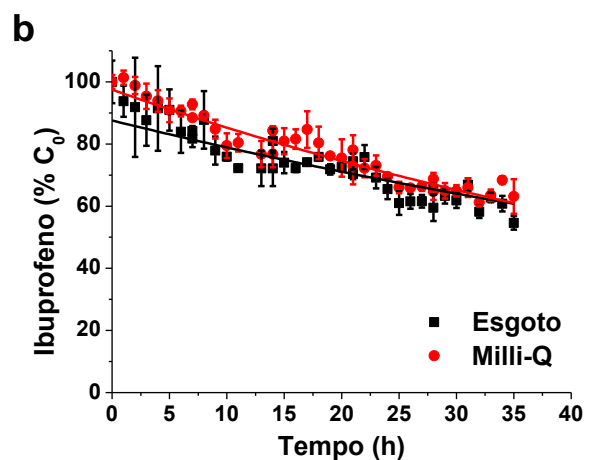
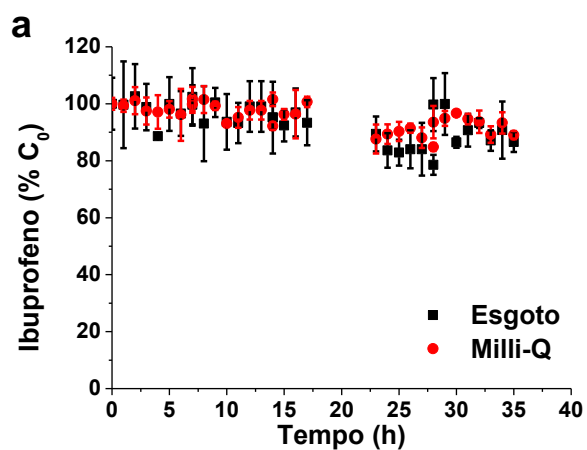
Com exceção do primeiro experimento, realizado em agosto de 2017, o ibuprofeno sofreu fotodegradação tanto em água ultrapura quanto em esgoto (FIGURA 9.11). Os valores de tempo de meia-vida e de porcentagem de remoção são mostrados na TABELA 9.4. Tendo em vista que a molécula de ibuprofeno possui baixa absorção na região do UV-Vis de interesse, seus tempos de meia-vida são elevados em ambas as matrizes estudadas. Nota-se também que embora as remoções sejam próximas entre as matrizes, a fotodegradação ocorre de forma mais acelerada em água ultrapura (menores tempos de meia-vida), sugerindo que para o ibuprofeno a matriz esgoto atua como um atenuador da radiação incidente.

TABELA 9.4: Tempos de meia-vida e remoções do ibuprofeno após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH das amostras de esgoto usadas como matrizes.

	Água ultrapura		Esgoto			
	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	COD (mgC L ⁻¹)	pH
Set/2017	51,7 ± 1,7	36,9	66,5 ± 6,8	45,4	68,63 ± 1,11	6,73

TABELA 9.4: Tempos de meia-vida e remoções do ibuprofeno após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH das amostras de esgoto usadas como matrizes (continuação).

	Água ultrapura		Esgoto			
	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	COD (mgC L ⁻¹)	pH
Fev/2018	41,5 ± 1,1	54,0	130,0 ± 12,7	48,4	92,41 ± 0,28	7,82
Mai/2018	69,5 ± 6,5	18,5	121,8 ± 16,3	17,8	43,57 ± 0,40	7,45
Ago/2018	53,2 ± 1,7	36,1	63,6 ± 2,2	30,8	89,63 ± 0,14	7,41



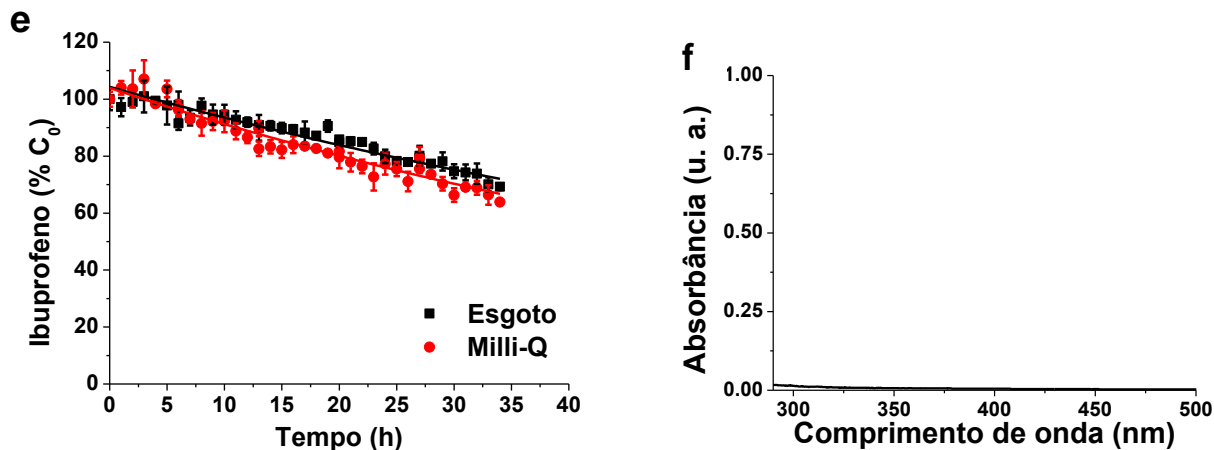


FIGURA 9.11: Perfis de degradação do ibuprofeno ((a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018, (e) ago/2018) e espectro de absorção no UV-Vis em água ultrapura (f). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.

Alguns autores (LIN e REINHARD, 2005) encontraram tempos de meia-vida para o ibuprofeno da magnitude de 205 h em água ultrapura e 14,8 h em água de rio. JACOBS et al. (2011) avaliaram a fotodegradação do ibuprofeno em água ultrapura e em solução de ácidos fúlvicos, encontrando os respectivos tempos de meia-vida de 277 e 45 h. Os autores sugerem que um importante oxidante que atua na degradação do ibuprofeno é o radical hidroxila e que a fotólise ocorre pela eliminação de CO_2 com subsequente formação de radical, rota mostrada na FIGURA 9.12. Os experimentos de JACOBS et al. (2011) sugerem que as MOD estudadas em seus estados excitados possuem maiores capacidades de degradação do ibuprofeno quando estas são provenientes de bactérias e algas. Esta conclusão é válida somente para as soluções de ácidos fúlvicos estudadas, visto que a complexidade da composição de uma matriz real dificulta tal correlação. A diferença de comportamento entre o presente trabalho e os trabalhos existentes na literatura podem estar associados aos diferentes arranjos experimentais envolvidos nos estudos.

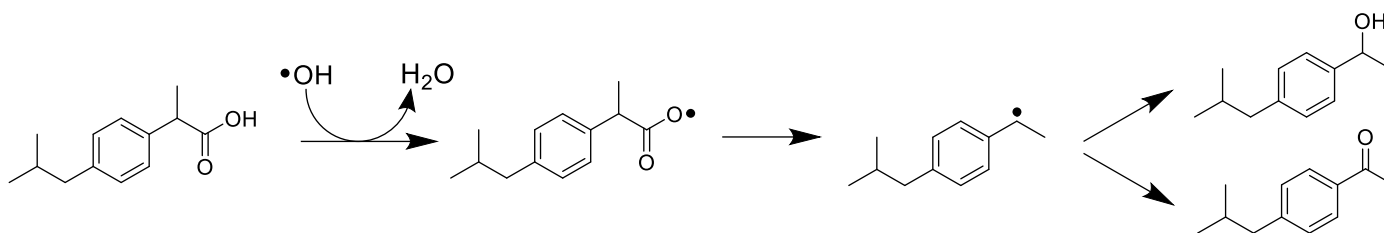


FIGURA 9.12: Rota de degradação do ibuprofeno promovida pela interação com radicais hidroxila (Fonte: JACOBS et al. (2011)).

9.1.8 Naproxeno

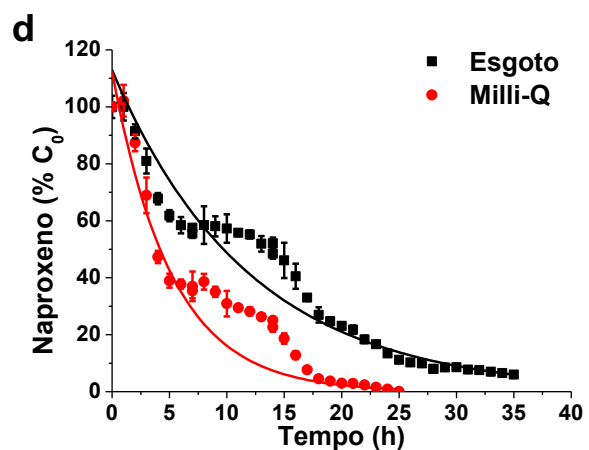
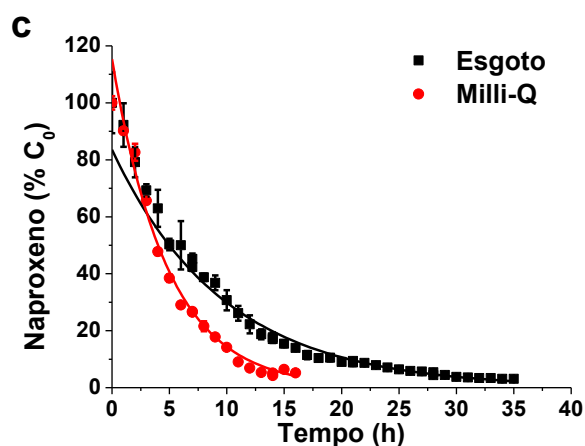
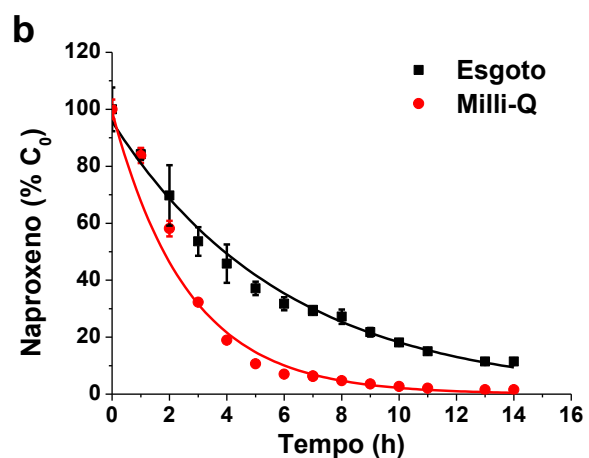
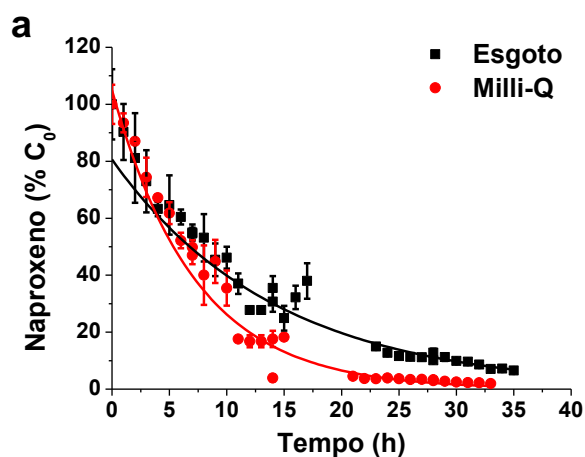
O naproxeno foi o analito que mais fotodegradou no presente estudo. Suas remoções, como podem ser vistas na TABELA 9.5, foram da ordem de 92,0 a próximo de 100,0 % em água ultrapura e de 85,8 a 98,6% em esgoto. O naproxeno é tão fotolábil que na fotodegradação indireta, mesmo com os parâmetros pH e COD variando, as remoções mantiveram-se elevadas, mostrando-se mais dependentes da intensidade solar (menores remoções para o experimento de mai/2018 com céu coberto).

TABELA 9.5: Tempos de meia-vida e remoções do naproxeno após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH das amostras de esgoto usadas como matrizes.

	Água ultrapura		Esgoto			
	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	COD (mgC L ⁻¹)	pH
Ago/2017	5,5 ± 0,2	98,1	9,9 ± 0,2	93,5	55,44 ± 0,05	6,29
Set/2017	1,8 ± 0,1	98,5	5,6 ± 0,1	96,6	68,63 ± 1,11	6,73
Fev/2018	3,3 ± 0,1	98,0	6,7 ± 0,1	96,9	92,41 ± 0,28	7,82
Mai/2018	3,7 ± 0,2	92,0	9,2 ± 0,4	85,8	43,57 ± 0,40	7,45
Ago/2018	2,3 ± 0,1	~100,0	6,2 ± 0,1	98,6	89,63 ± 0,14	7,41

A FIGURA 9.13 contém os perfis de decaimento do naproxeno ao longo dos cinco experimentos, bem como seu espectro de absorção na região do

UV-Vis. As absorbâncias com máximos em 273 nm e 330 nm são as responsáveis pelos processos fotolíticos do naproxeno. Os resultados obtidos condizem com estudos da literatura, como o de PACKER et al. (2003) que encontrou $t_{1/2}$ de 0,7 h (água de rio) e 0,6 h (água ultrapura), e o de LIN e REINHARD (2005) com $t_{1/2}$ de 0,5 h (água de rio) e 1,9 h (água ultrapura). No primeiro trabalho os autores propõem a rota de degradação fotolítica do fármaco (FIGURA 9.14) com a formação de um intermediário radicalar no grupo carboxílico, por ação da radiação solar, levando em consideração o estudo de JOSCHECK e GROSSWEINER (1966). Em seguida, a descarboxilação da molécula promove a formação de um radical benzílico, com subsequente formação de três produtos de degradação.



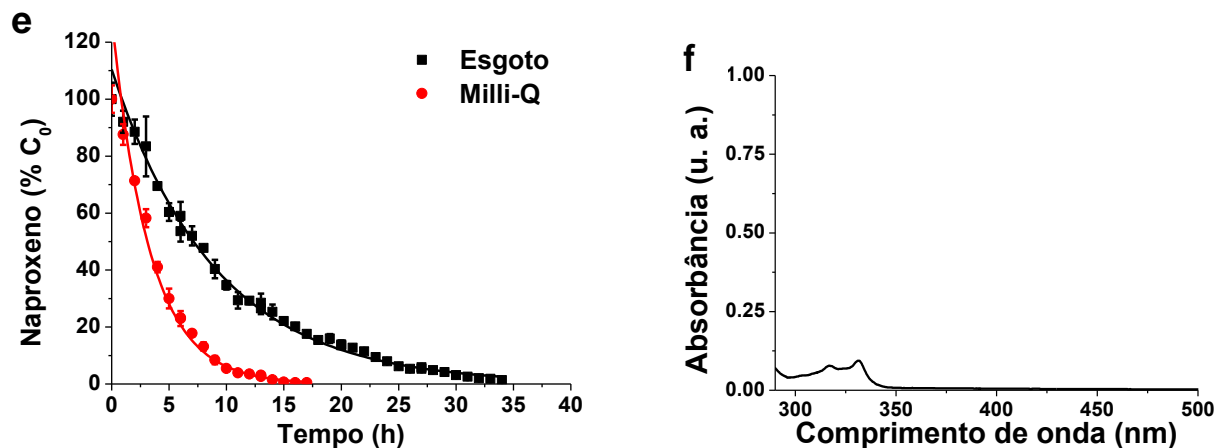


FIGURA 9.13: Perfis de degradação do naproxeno ((a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018, (e) ago/2018) e espectros de absorção no UV-Vis em água ultrapura (f). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.

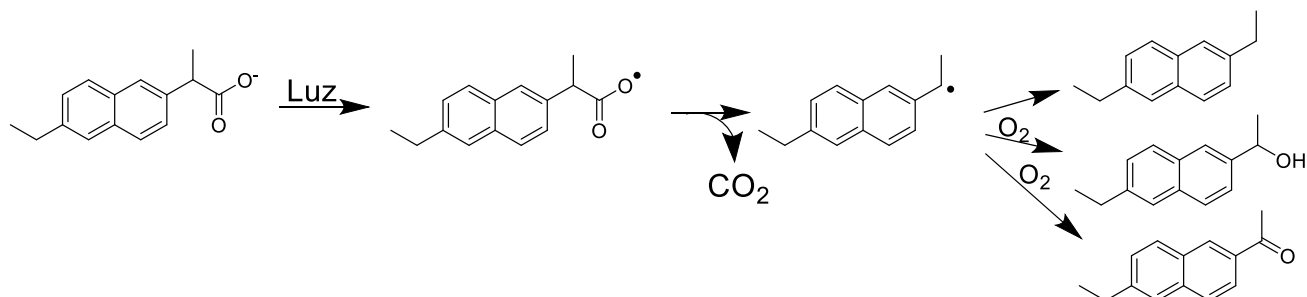


FIGURA 9.14: Rota de degradação do naproxeno promovida pela fotólise direta do fármaco (Fonte: PACKER et al. (2003)).

9.1.9 Paracetamol

Para o paracetamol a matriz esgoto dificultou a fotólise, quando comparado à água ultrapura, logo a matriz ambiental possui efeito competitivo na absorção de radiação solar. Para os ensaios indiretos, o menor valor de $t_{1/2}$ está associado ao período com maiores valores de incidência solar. Para os ensaios de ago/2017 e ago/2018, nota-se uma relação inversa entre COD e tempo de meia-vida do paracetamol, o que pode ser um indicativo de que as espécies reativas

formadas na matriz contribuem para a degradação do fármaco (TABELA 9.6). Nos ensaios diretos observa-se menores tempos de meia-vida para os ensaios cujas exposições solares foram menos cobertas por nuvens (set/2017 e ago/2018).

TABELA 9.6: Tempos de meia-vida e remoções do paracetamol após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH das amostras de esgoto usadas como matrizes.

	Água ultrapura		Esgoto			
	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	COD (mgC L ⁻¹)	pH
Ago/2017	140,9 ± 15,2	22,4	194,2 ± 62,6	32,5	55,44 ± 0,05	6,29
Set/2017	31,0 ± 2,1	68,3	57,9 ± 5,8	48,8	68,63 ± 1,11	6,73
Fev/2018	57,2 ± 3,4	42,9		0,0	92,41 ± 0,28	7,82
Mai/2018	79,8 ± 5,8	25,4		0,0	43,57 ± 0,40	7,45
Ago/2018	42,5 ± 1,4	46,7	70,3 ± 3,9	26,7	89,63 ± 0,14	7,41

Alguns estudos, como o de LI et al. (2017) mostram comportamento oposto ao observado no presente trabalho. Os autores determinaram os tempos de meia-vida como sendo de 77 h para água ultrapura e 18,5 h para esgoto artificial. Essas diferenças podem estar associadas com os distintos arranjos experimentais escolhidos. Os autores determinaram que a MOD no estado excitado tripleto apresenta a maior contribuição para a degradação do paracetamol. É discutido neste estudo também, que em concentrações de O₂ dissolvido entre 0 e 0,5 mg L⁻¹ o decaimento das concentrações de paracetamol é bastante pronunciado, enquanto que para concentrações entre 0,5 e 12 mg L⁻¹ o processo fotolítico é dificultado. Atribui-se a esse comportamento o fato do O₂ suprimir estados excitados tripleto. O fato dos tempos de meia-vida do fármaco obtidos em esgoto serem maiores que em água ultrapura no presente trabalho, pode estar relacionado com a dissolução de O₂ atmosférico quando as garrafas foram abertas para permitir a entrada de ar e facilitar a subsequente homogeneização anterior às coletas das amostras.

YAMAMOTO et al. (2009) encontraram $t_{1/2}$ de 35 e 56 h para o paracetamol em exposições à radiação solar em dois dias diferentes em água

ultrapura. Os autores atribuem a baixa degradação do composto à baixa absorvidade molar para comprimentos de onda maiores que 290 nm. Os perfis de degradação e o espectro de UV-Vis do paracetamol podem ser visto na FIGURA 9.15.

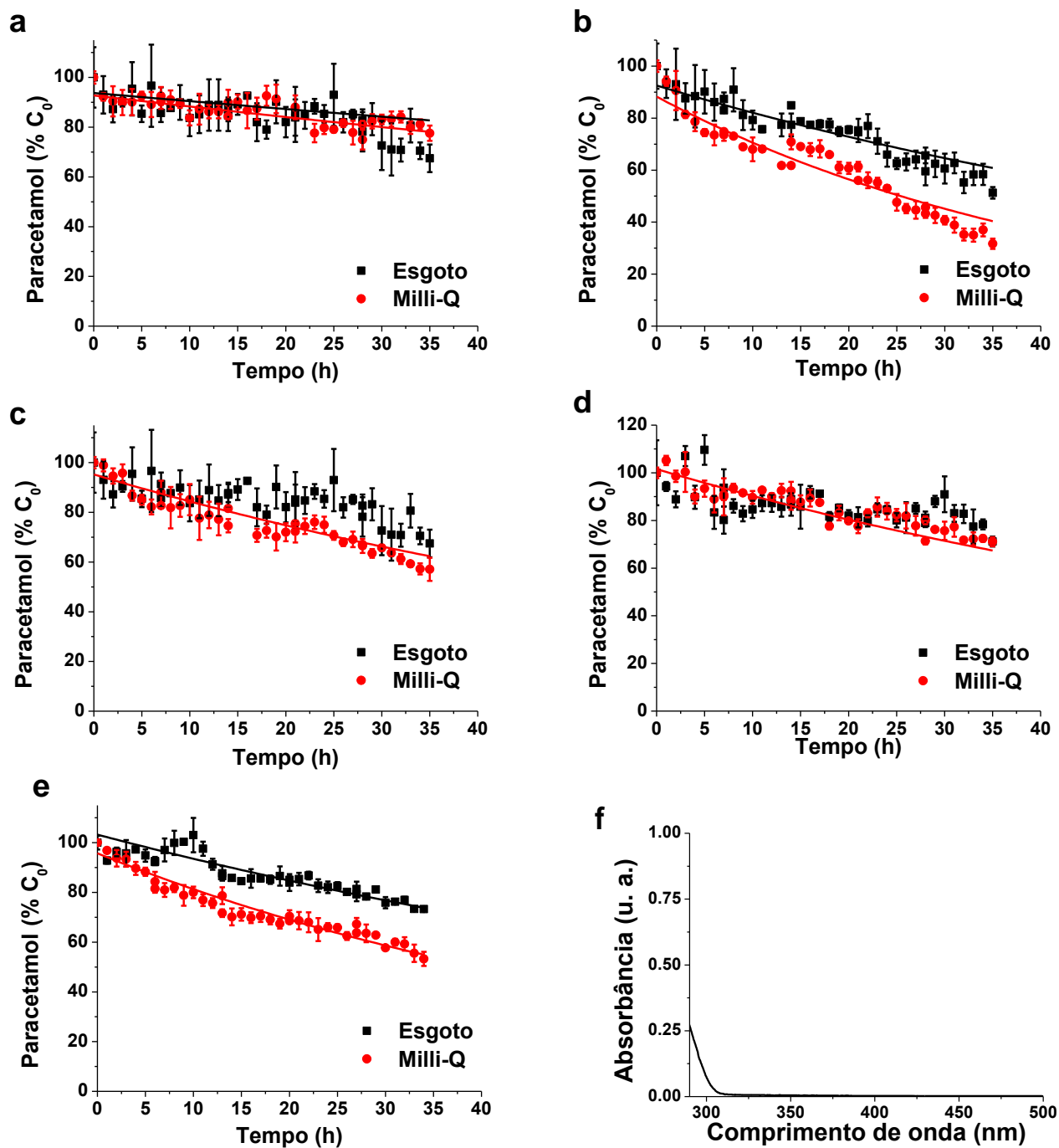


FIGURA 9.15: Perfis de degradação do paracetamol ((a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018, (e) ago/2018) e espectro de absorção no UV-Vis em água

ultrapura (f). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.

As etapas envolvidas na rota de degradação do paracetamol são descritas na FIGURA 9.16.

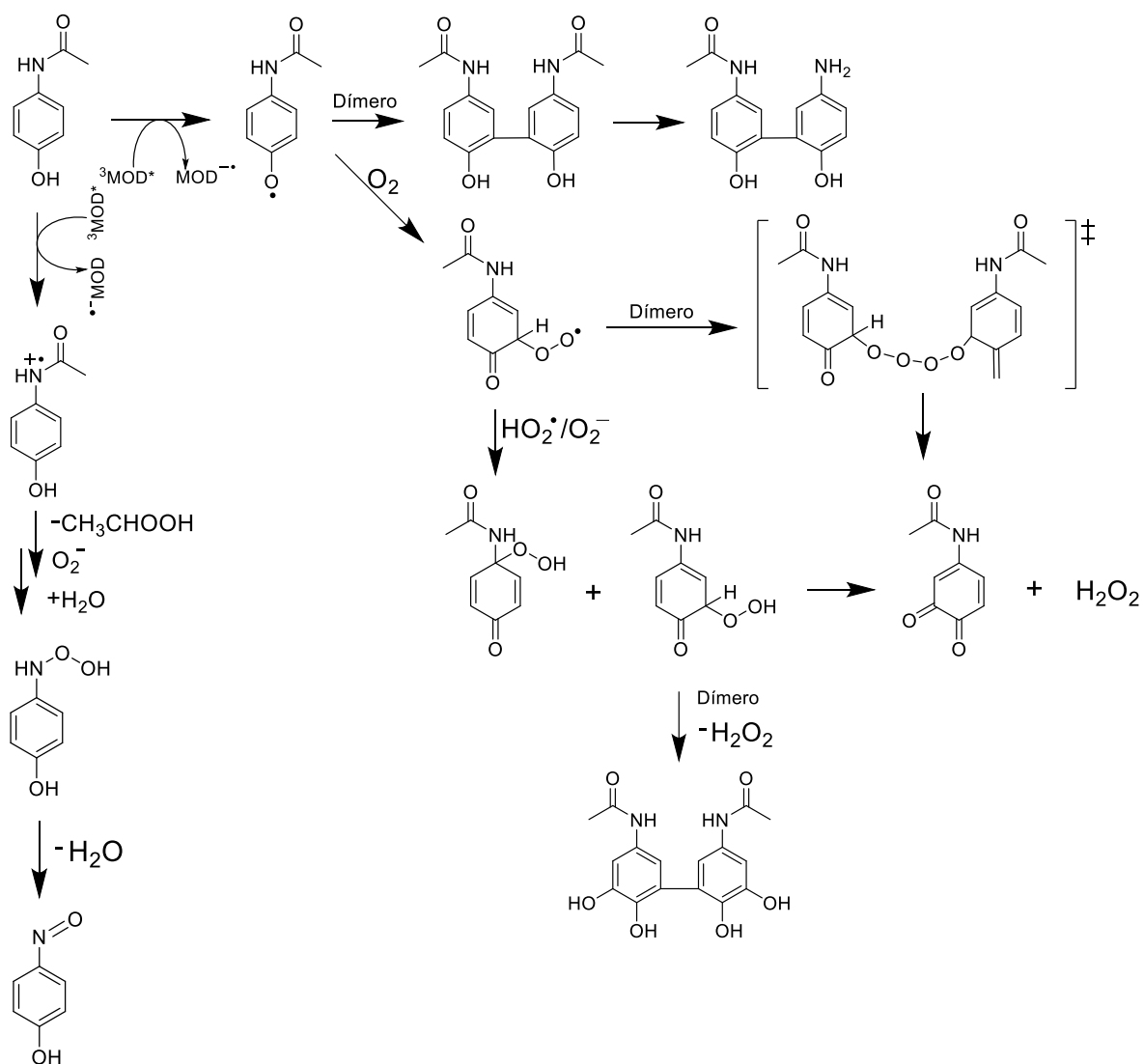


FIGURA 9.16: Rota de degradação do paracetamol promovida pela interação com $^3\Delta\text{MOD}^*$ (Fonte: LI et al. (2017)).

9.1.10 Propranolol

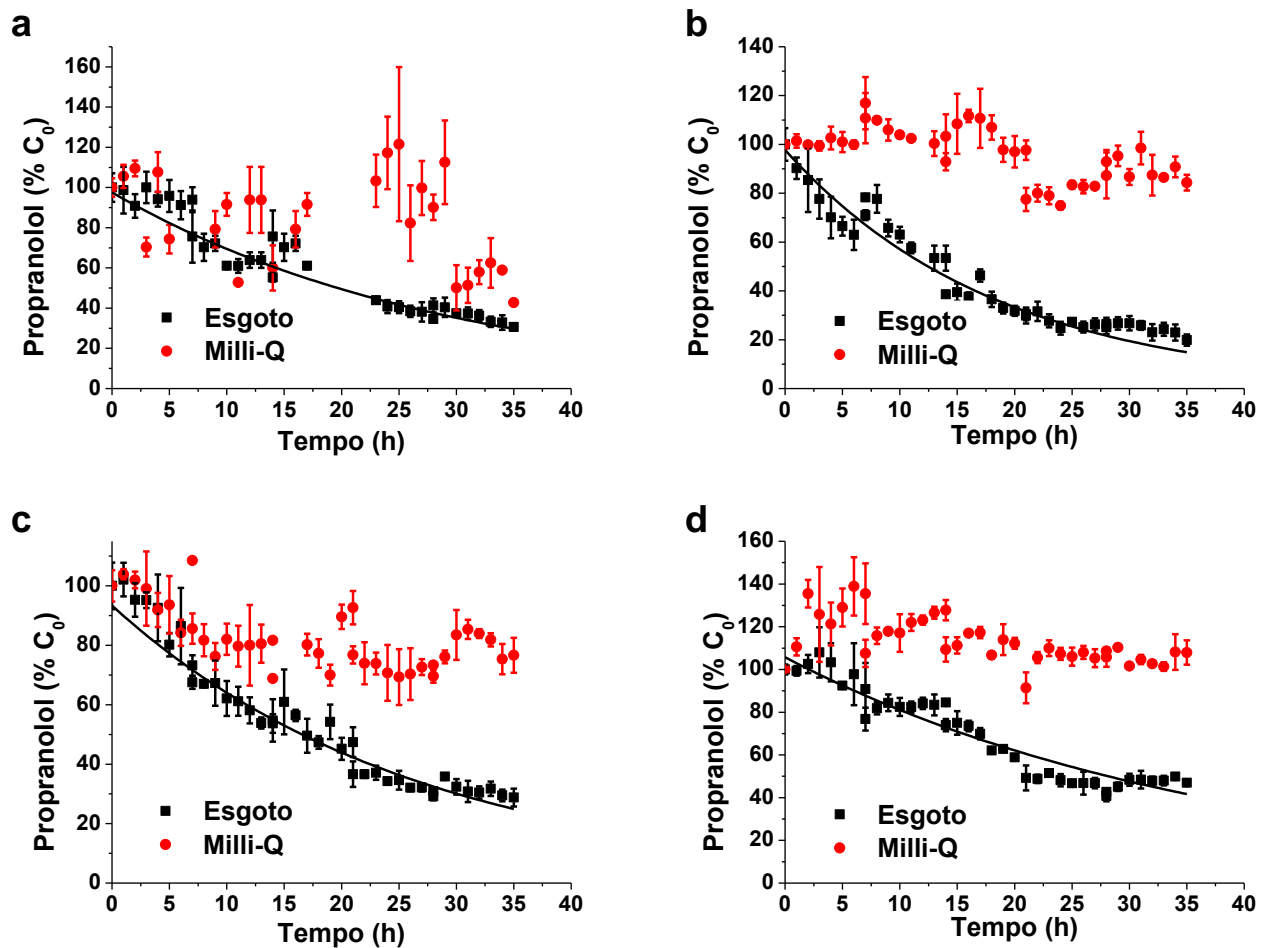
O propranolol mostrou-se fotolável somente na matriz esgoto. Além disso, observou-se que maiores concentrações de COD estão associadas com menores tempos de meia-vida e maiores remoções do contaminante via fotólise, como pode ser visto na TABELA 9.7.

TABELA 9.7: Tempos de meia-vida e remoções do propranolol após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH das amostras de esgoto usadas como matrizes.

	Esgoto			
	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	COD (mgC L ⁻¹)	pH
Ago/2017	20,4 ± 1,1	69,3	55,44 ± 0,05	6,29
Set/2017	12,9 ± 0,8	80,1	68,63 ± 1,11	6,73
Fev/2018	18,4 ± 0,7	71,2	92,41 ± 0,28	7,82
Mai/2018	34,1 ± 2,1	53,0	43,57 ± 0,40	7,45
Ago/2018	20,7 ± 0,4	70,9	89,63 ± 0,14	7,41

Os resultados obtidos para o propranolol contrariam o que é observado na literatura. LIN e REINHARD (2005) encontraram $t_{1/2}$ de 4,4 h em água ultrapura e 1,1 h em água de rio utilizando lâmpada de xenônio como fonte de radiação. YAMAMOTO et al. (2009), entretanto, usaram luz natural e encontraram tempo de meia-vida de 6,0 e 8,3 h na fotodegradação natural em água ultrapura. Espera-se que o propranolol sofra degradação de maneira rápida, pois sua molécula possui um grupo naftaleno rico em elétrons π passíveis de serem excitados pela radiação solar. Uma possível explicação para o comportamento anômalo do propranolol pode ser atribuída à constante aeração previamente às homogeneizações anteriores às amostragens, uma vez que o O₂ dissolvido é capaz de suprimir o estado excitado de moléculas orgânicas. Os perfis fotolíticos do propranolol podem ser vistos na FIGURA 9.17. CHEN et al. (2009) determinaram

que a espécie responsável pela degradação do propranolol na matriz real é a MOD em seu estado excitado tripleto. Isso, pois os experimentos mostraram que o oxigênio singlete e o radical hidroxila apresentaram efeitos negligenciáveis aos processos fotolíticos. Essa constatação corrobora com o comportamento observado no presente estudo de maiores concentrações de COD relacionadas com menores valores de $t_{1/2}$. A rota de degradação proposto por CHEN et al. (2009) é mostrado na FIGURA 9.18.



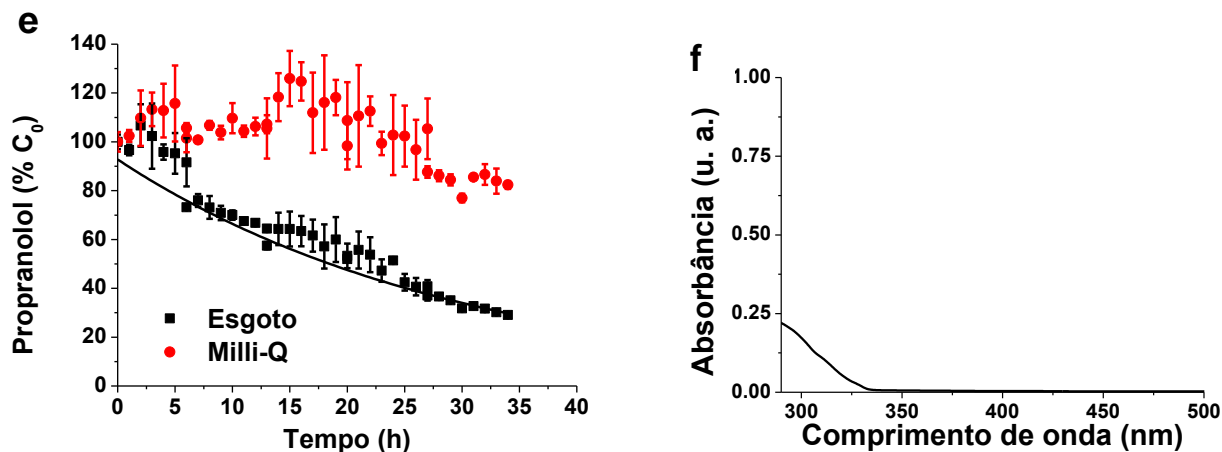


FIGURA 9.17: Perfis de degradação do propranolol ((a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018, (e) ago/2018) e espectros de absorção no UV-Vis em água ultrapura (f). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.

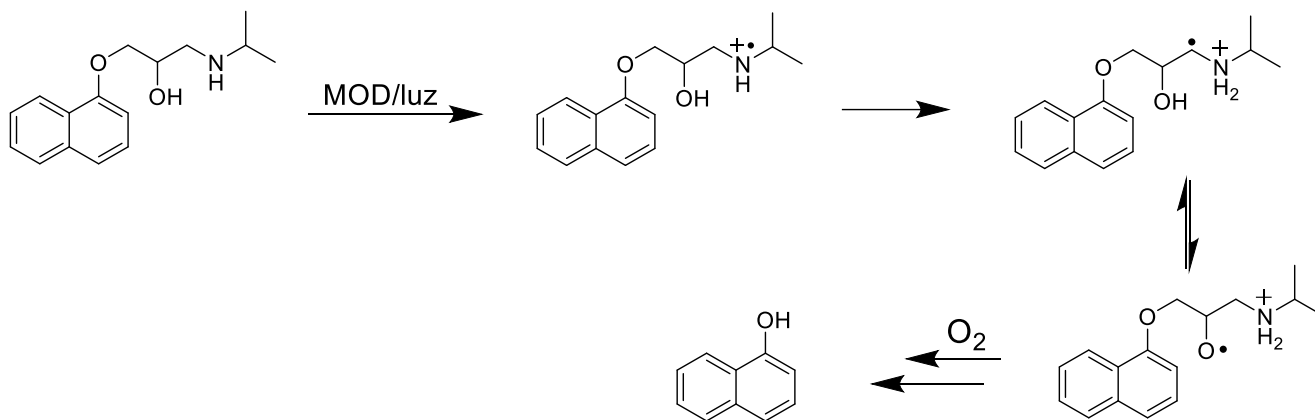


FIGURA 9.18: Rota de degradação do propranolol promovida pela interação com $^3\Delta\text{MOD}^*$ (Fonte: CHEN et al. (2009)).

9.1.11 Triclosan

A fotodegradação do triclosan foi observada somente na matriz esgoto, um indicativo de que a fotodegradação indireta é a principal rota fotolítica desse contaminante. Na TABELA 9.8 os dados de setembro de 2017 foram perdidos por um erro no método analítico de quantificação.

TABELA 9.8: Tempos de meia-vida e remoções do triclosan após 5 dias via fotólise em água ultrapura e em esgoto, e COD e pH das amostras de esgoto usadas como matrizes.

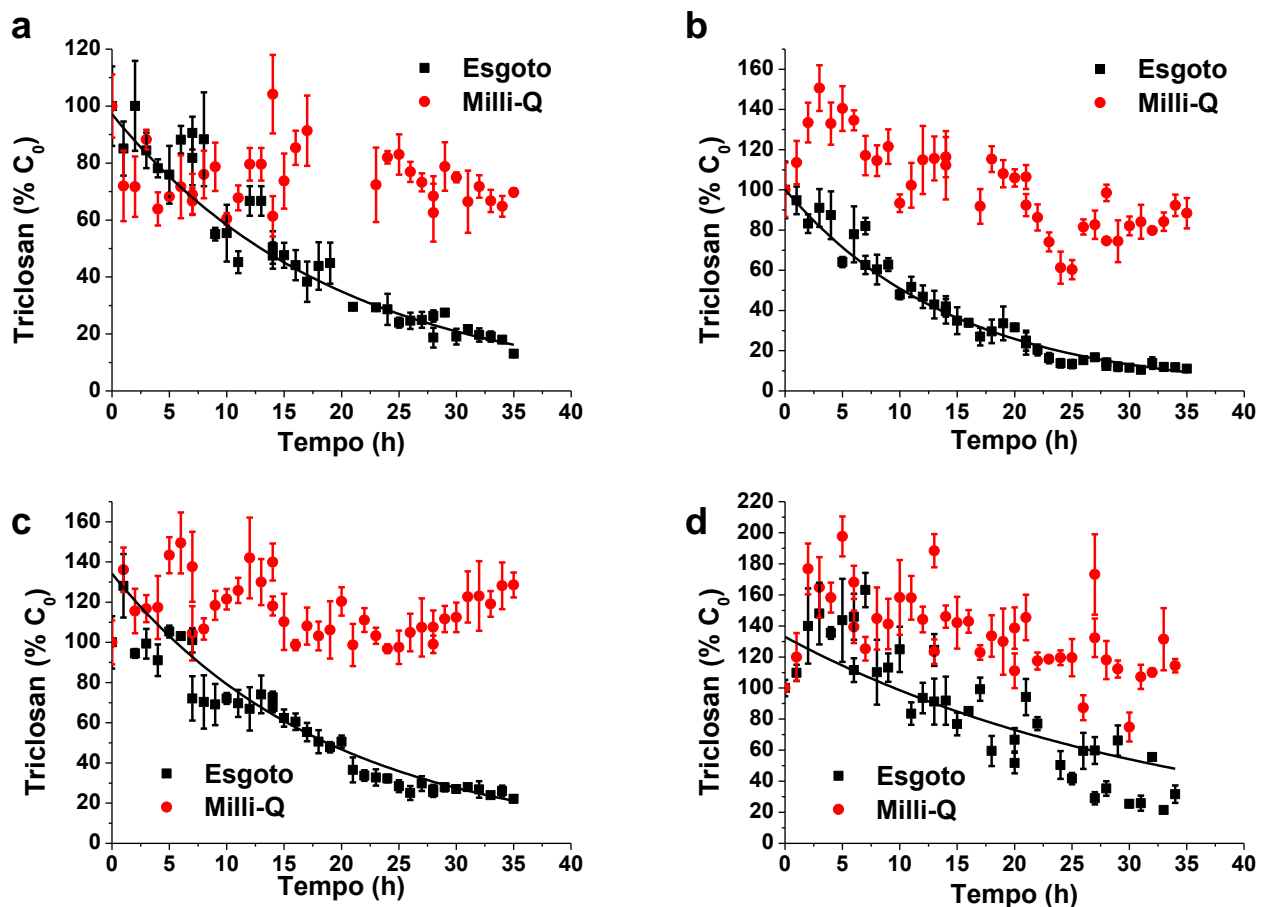
	Esgoto			
	$t_{1/2}$ (h)	Remoção (%)	COD (mgC L ⁻¹)	pH
Ago/2017	13,5 ± 0,6	86,9	55,44 ± 0,05	6,29
Fev/2018	12,9 ± 0,4	89,0	92,41 ± 0,28	7,82
Mai/2018	19,1 ± 0,7	45,5	43,57 ± 0,40	7,45
Ago/2018	23,2 ± 2,4	68,3	89,63 ± 0,14	7,41

Na literatura o triclosan sofre fotodegradação direta de forma pronunciada. WANG et al. (2017) determinou o tempo de meia-vida como sendo de 1,84h para este produto de higiene pessoal, enquanto que no presente trabalho este composto não sofreu degradação em água ultrapura. Esse comportamento pode ser o mesmo proposto para o propranolol quanto ao efeito da constante aeração da solução na etapa de homogeneização posterior às amostragens. Como o O₂ tem potencial para promover o retorno de moléculas orgânicas de seus estados excitados para os estados fundamentais, esse fenômeno pode ter ocorrido para o triclosan.

O triclosan foi o composto estudado que possui pKa mais próximo dos valores de pH das amostras de esgoto (pKa = 7,9), tornando-se, portanto, o contaminante mais dependente dessa variável dentre os estudados. Diversos autores, tais como MARTÍNEZ-ZAPATA et al. (2013) e WANG et al. (2017), discutem que a forma ionizada do triclosan é mais reativa frente à fotodegradação que sua forma não-ionizada, visto que a densidade eletrônica se torna maior pela presença do anel aromático. Sendo assim, no experimento de fevereiro de 2018, quando o pH e a carga orgânica foram os maiores registrados, obteve-se o menor tempo de meia-vida e a maior porcentagem de remoção, que também podem ser associados às maiores intensidades solares, mesmo com momentos de céu coberto

por nuvens. Embora o pH na amostra de maio de 2018 tenha sido maior que no experimento de agosto de 2017, a carga orgânica no segundo é maior que no primeiro, sugerindo que esta variável pode apresentar tanta importância quanto o pH na fotólise do triclosan.

Os perfis de decaimento das concentrações do triclosan nos experimentos, bem como o espectro de absorção do UV-Vis dessa molécula podem ser encontrados na FIGURA 9.19. As rotas de fotodegradação direta e indireta intermediada por radicais hidroxila são mostrados na FIGURA 9.20, tendo sido propostos por SON et al (2008).



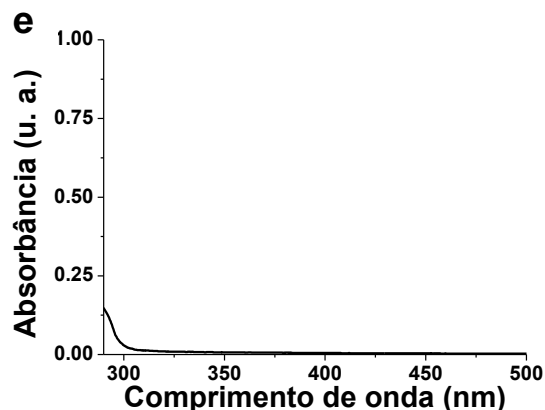


FIGURA 9.19: Perfis de degradação do triclosan ((a) ago/2017, (b) fev/2018, (c) mai/2018, (d) ago/2018) e espectros de absorção no UV-Vis em água ultrapura (e). Os círculos vermelhos e os quadrados pretos correspondem, respectivamente às porcentagens do analito em relação às concentrações iniciais nas matrizes água ultrapura (Milli-Q) e esgoto.

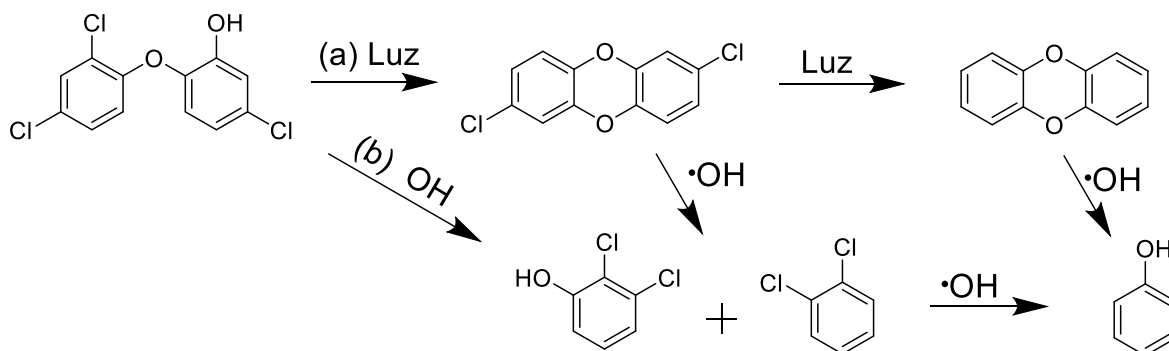


FIGURA 9.20: Rota de degradação do triclosan promovida pela fotólise direta (a) e pela interação com radicais hidroxila (b) (Fonte: SON et al. (2008)).

9.1.12 Comportamentos observados

A FIGURA 9.21 contém as médias aritméticas e os desvios padrão da remoção de cada contaminante estudado feitos para os cinco ensaios fotolíticos. As barras de erro tendem a ser maiores para as moléculas que sofrem degradação moderada e que apresentam certa recalcitrância frente à fotólise, pois suas degradações são mais dependentes das condições experimentais, como intensidade solar, por exemplo. O atenolol e o diclofenaco foram as moléculas mais fotolábeis, com

remoções chegando próximas a 100% em ambas as matrizes. Propranolol e triclosan sofreram fotólise somente em esgoto, sendo que para o segundo a barra de erro é elevada, visto que o triclosan foi a única molécula, das estudadas, que apresentou dependência do pH inicial da amostra. Paracetamol e ibuprofeno sofrera, degradação moderada, com elevados tempos de meia-vida, carbamazepina só sofreu degradação no ensaio com maiores valores de intensidade solar e atenolol e cafeína foram recalcitrantes nos cinco ensaios.

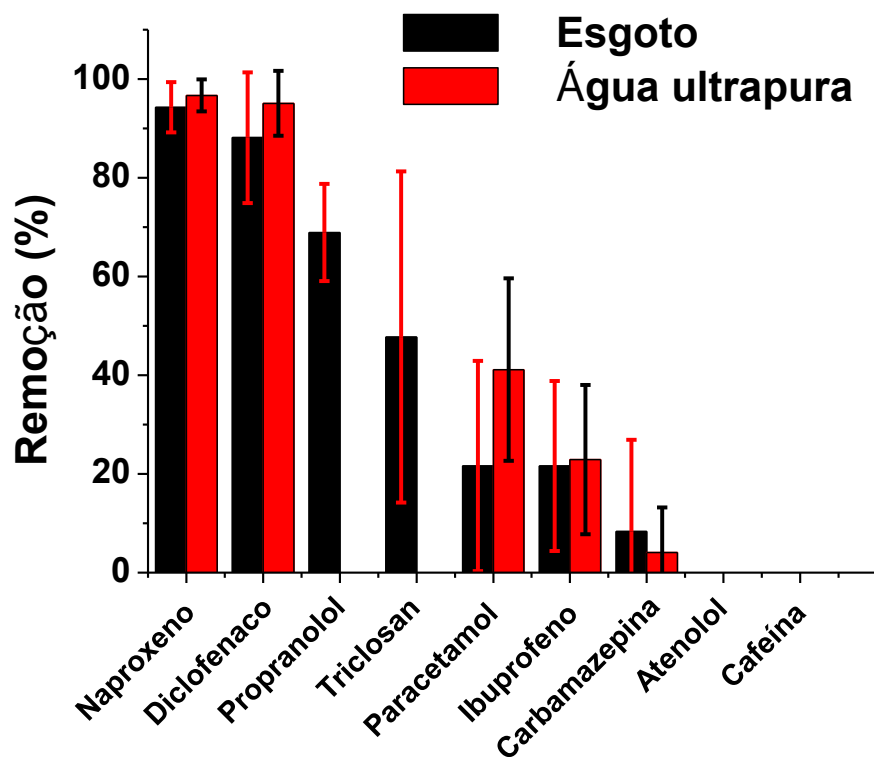


FIGURA 9.21: Médias de remoção dos contaminantes estudados nos cinco ensaios fotolíticos, sendo as barras em preto referente à matriz esgoto e as barras em vermelho à matriz água ultrapura.

9.2 Monitoramento das concentrações dos contaminantes na lagoa aerada da ETE-Jundiaí

9.2.1 Intensidade solar

A FIGURA 9.22 permite inferir que a exposição dos tanques de aeração na ETE-Jundiaí à radiação solar ocorreu sem atenuação por nuvens, visto que o perfil obtido é parabólico sem valores de medição de intensidade solar máxima, realizada com o sensor inclinado e intensidade com o sensor em posição horizontal, coincidindo.

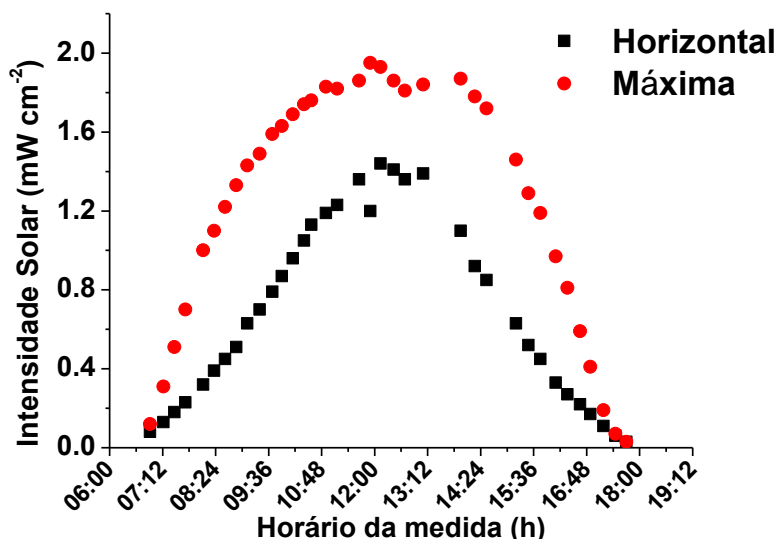


FIGURA 9.22: Perfil de intensidade solar medido ao longo da campanha. Em vermelho encontram-se os valores de intensidade solar máxima e em preto a horizontal.

9.2.2 Caracterização das amostras de esgoto

A FIGURA 9.23 contém o perfil do Carbono Orgânico Dissolvido, que em geral, ficou distribuído na faixa de concentração de 90 a 120 mgC L⁻¹. As barras de erro simbolizam o desvio padrão da medida e não da amostra, visto que se mediu uma única amostra de cada período. O pH apresentou-se numa faixa bastante

estreita, entre os valores 7,12 e 7,43 durante o período de 24 horas de monitoramento.

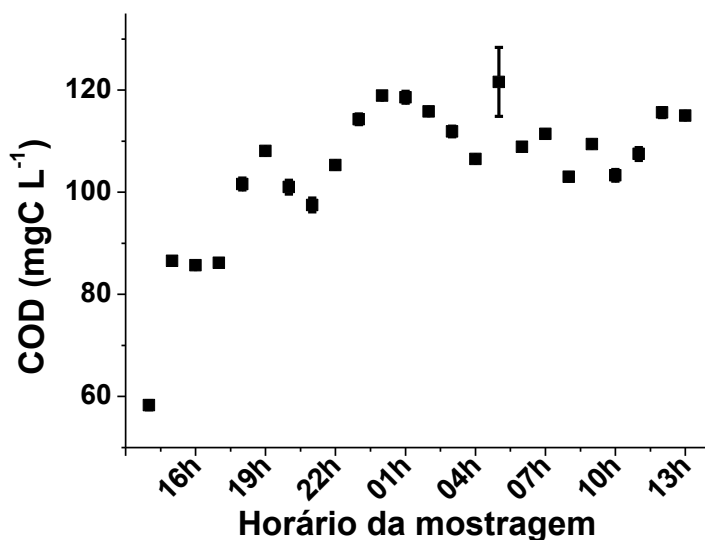


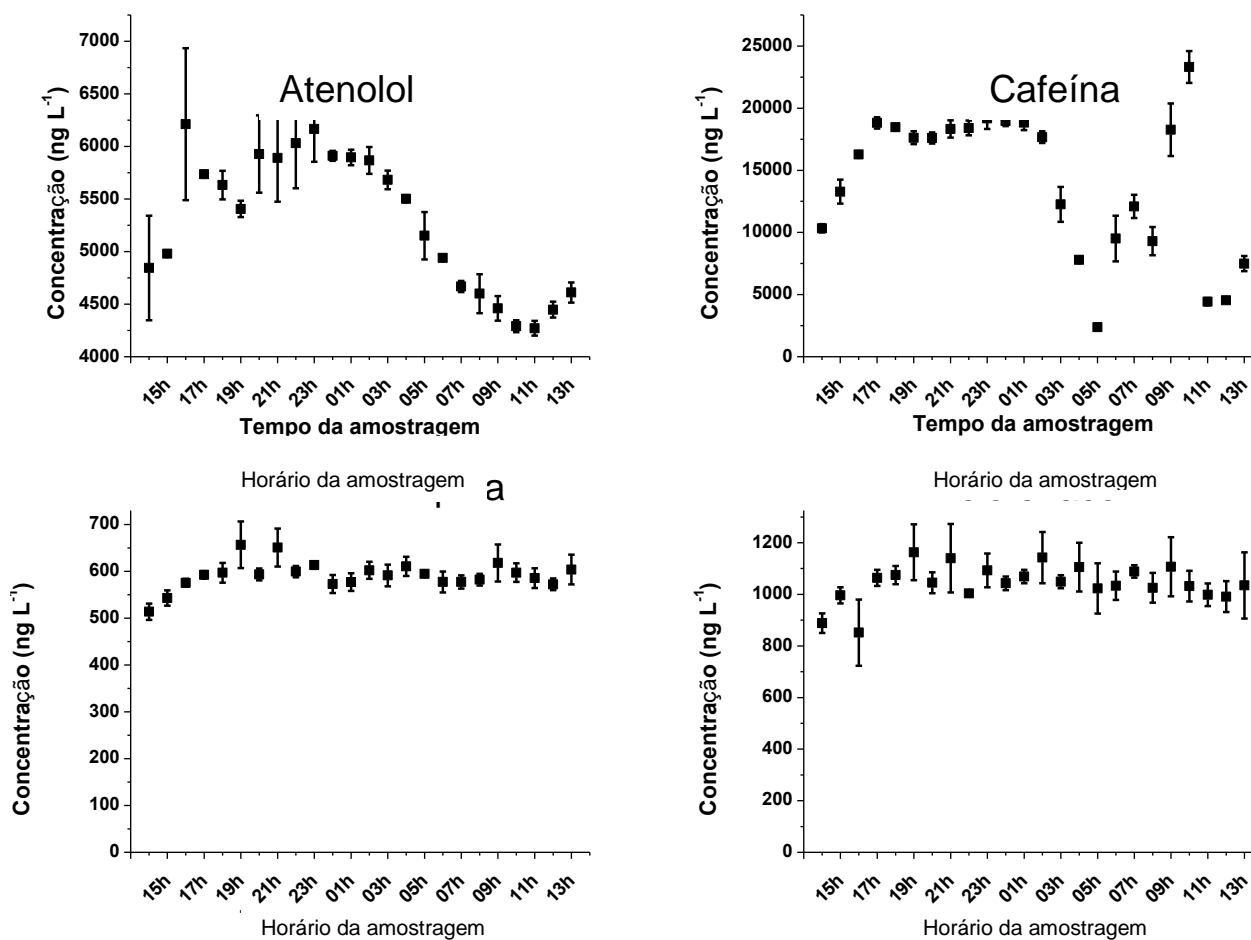
FIGURA 9.23: Perfil de distribuição do COD ao longo das coletas na lagoa de aeração da ETE-Jundiaí.

9.2.3 Distribuição dos contaminantes estudados

O experimento de monitoramento das concentrações dos analitos na lagoa de aeração da ETE-Jundiaí por 24 horas mostrou que algumas das moléculas que foram lábeis nos ensaios de fotodegradação não tiveram suas concentrações atenuadas durante o período diurno (FIGURA 9.24). Moléculas como diclofenaco e propranolol apresentaram perfis de concentração inalterados ao longo de todo o período de amostragem. Possivelmente, isso ocorreu, pois a constante aeração do reator biológico promove uma permanente ressuspensão do lodo, o que aumenta a turbidez da coluna d'água e dificulta a penetração da radiação solar. A carbamazepina, por ser bastante recalcitrante frente à fotodegradação, apresentou perfil de concentração inalterado ao longo do tempo monitorado.

Os demais analitos apresentaram perfis de concentração semelhantes com queda a partir das 02h e retomada das concentrações a partir das 11h. Esse perfil pode estar associado aos padrões de consumo desses compostos, portanto

não relacionados com a incidência solar. O sistema aerado empregado na ETE estudada tem como característica se comportar como um reator de mistura completa por conta do constante borbulhamento de ar na coluna d'água. Dessa maneira, os perfis oscilantes das concentrações de alguns compostos não estão associados a uma má homogeneização do esgoto no tanque de aeração. Do perfil do paracetamol os pontos próximos de zero correspondem aos valores abaixo do limite de quantificação, e a distribuição das concentrações desse fármaco segue o mesmo comportamento das moléculas que apresentaram quedas de concentração a partir das 02h. Isto coloca em dúvida se em termos de cinética de reator, o sistema aerado se comporta realmente como um reator de mistura completa, cuja característica principal é a de apresentar, numa condição ideal, em qualquer ponto do reator, concentrações idênticas à concentração de saída. O perfil do triclosan foi retirado do conjunto de dados, pois quase metade dos valores ficaram abaixo do limite de quantificação.



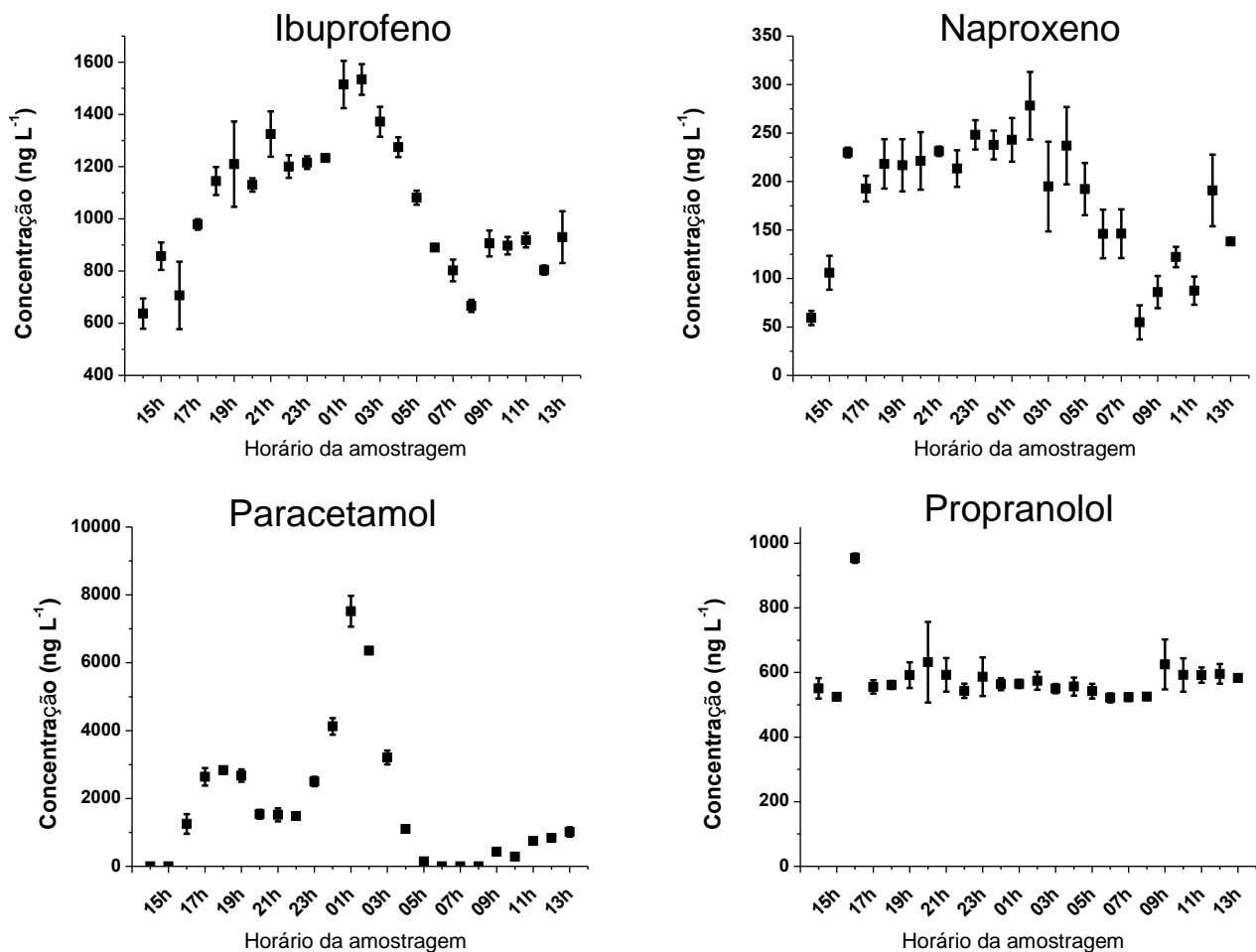


FIGURA 9.24: Perfis de concentração dos compostos estudados na lagoa de aeração da ETE-Jundiáí pelo período de 24 horas.

10. Conclusão

A análise crítica dos dados gerados neste trabalho permitiu concluir que o naproxeno e o diclofenaco foram os dois compostos mais fotolábeis dentre os estudados, sendo passíveis de sofrerem degradação tanto em água ultrapura quanto em esgoto da ETE aeróbia estudada. O propranolol apresentou susceptibilidade ao processo fotolítico somente em esgoto, comportamento que difere do observado na literatura, o que demanda maiores investigações quanto à qualidade do padrão comercial utilizado para fortificação das amostras e às condições de homogeneização das amostras. O triclosan sofreu degradação

somente em esgoto, processo bastante dependente do pH e da carga orgânica dissolvida presente. O ibuprofeno e o paracetamol apresentaram fotodegradação moderada em ambas as matrizes estudadas, e a carbamazepina, o atenolol e a cafeína mostraram-se recalcitrantes tanto em água ultrapura quanto em esgoto, sendo que o primeiro sofreu fotodegradação somente sob elevada exposição solar.

O experimento de monitoramento das concentrações dos contaminantes na lagoa de aeração da ETE estudada mostrou que a fotodegradação é dificultada possivelmente pela ressuspensão do lodo presente, o que dificulta a penetração de radiação na coluna d'água. Esse comportamento é mais evidenciado para moléculas lábeis como o diclofenaco e o propranolol que tiveram suas concentrações inalteradas durante o período diurno.

11. Trabalhos futuros

Um estudo mais detalhado dos fotossensibilizadores presentes na matriz, com avaliação de seus efeitos individuais nas cinéticas de fotodegradação, faz-se necessário para que os processos sejam melhor entendidos na ETE estudada. A determinação dos rendimentos quânticos pode também facilitar a comparação dos dados obtidos em trabalhos futuros com trabalhos estabelecidos na literatura. Uma outra vertente deste estudo pode estar na inclusão da avaliação das concentrações de contaminantes nas lagoas de decantação da estação. Isso, pois nesta etapa do tratamento do esgoto a turbidez da coluna d'água é reduzida pela precipitação do lodo, o que facilitaria a penetração da radiação solar, permitindo assim a ocorrência de processos fotolíticos de degradação.

12. Referências Bibliográficas

Andreozi, R., Marotta, R. and Paxéus, N. (2003) 'Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment', *Chemosphere*. doi: 10.1016/S0045-6535(02)00769-5.

Baena-Nogueras, R. M., González-Mazo, E. and Lara-Martín, P. A. (2017) 'Degradation kinetics of pharmaceuticals and personal care products in surface waters: photolysis vs biodegradation', *Science of the Total Environment*. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.015.

Baird, C.; Cann, M.; Environmental Chemistry, 4a edição, Weiss, V. editora. Nova Iorque (NY): W. H. Freeman and Company, 2007, cap. 10, 12 e 13.

Boreen, A. L., Arnold, W. A. and McNeill, K. (2003) 'Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review', *Aquatic Sciences*. doi: 10.1007/s00027-003-0672-7.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para seus enquadramentos, bem como propõe as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasil, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acessado em dezembro de 2018.

Brausch, J. M. and Rand, G. M. (2011) 'A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity', *Chemosphere*. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.018.

Calisto, V., Domingues, M. R. M. and Esteves, V. I. (2011) 'Photodegradation of psychiatric pharmaceuticals in aquatic environments - Kinetics and photodegradation products', *Water Research*. doi: 10.1016/j.watres.2011.09.008.

Carlos, L. *et al.* (2012) 'Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances', *Water Research*. doi: 10.1016/j.watres.2012.06.022.

Chen, Y. *et al.* (2009) 'Indirect photodegradation of amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight', *Environmental Science and Technology*. doi: 10.1021/es803325j.

Costa, C. R. *et al.* (2008) 'A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação', *Química Nova*. doi: 10.1590/S0100-40422008000700038.

CSJ - COMPANHIA DE SANEAMENTO DE JUNDIAÍ. Estação de tratamento de esgoto de Jundiaí. Disponível em: <www.saneamento.com.br>. Acesso

em novembro de 2018.

de Sousa, D. N. R. *et al.* (2014) 'Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater', *Science of the Total Environment*. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.135.

Di Nica, V. *et al.* (2015) 'RANKVET: A new ranking method for comparing and prioritizing the environmental risk of veterinary pharmaceuticals', *Ecological Indicators*. doi: 10.1016/j.ecolind.2014.12.021.

Di Poi, C. *et al.* (2018) 'Toxicity assessment of five emerging pollutants, alone and in binary or ternary mixtures, towards three aquatic organisms', *Environmental Science and Pollution Research*. doi: 10.1007/s11356-017-9306-9.

Dong, M. M., Trenholm, R. and Rosario-Ortiz, F. L. (2015) 'Photochemical degradation of atenolol, carbamazepine, meprobamate, phenytoin and primidone in wastewater effluents', *Journal of Hazardous Materials*. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.028.

Duan, Y. *et al.* (2019) 'Assembly of graphene on Ag₃PO₄/AgI for effective degradation of carbamazepine under Visible-light irradiation: Mechanism and degradation pathways', *Chemical Engineering Journal*. doi: 10.1016/j.cej.2018.11.040.

EPA 'Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products'. Disponível em: < <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>>. Acesso em outubro de 2018.

EPA (1998) 'Fate, Transport and Transformation Test Guidelines - Direct Photolysis Rate in Water By Sunlight', *Office of Prevention, Pesticides & Toxic Substances*.

European Commission. (2002) 'Commission Decision 2002/657/EC implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performances of analytical methods and the interpretation of results', *Official Journal of the European Communities*. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

Guerard, J. J. *et al.* (2009) 'The role of fulvic acid composition in the photosensitized degradation of aquatic contaminants', *Aquatic Sciences*. doi: 10.1007/s00027-009-9192-4.

Hajj-Mohamad, M. *et al.* (2017) 'The distribution dynamics and desorption behaviour of mobile pharmaceuticals and caffeine to combined sewer sediments', *Water Research*. doi: 10.1016/j.watres.2016.10.053.

- Jacobs, L. E. *et al.* (2011) 'Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water', *Water Research*. doi: 10.1016/j.watres.2011.05.041.
- Jacobs, L. E. *et al.* (2012) 'Photosensitized degradation of caffeine: Role of fulvic acids and nitrate', *Chemosphere*. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.09.052.
- Joschek, H.-I. and Grossweiner, L. I. (1966) 'Optical Generation of Hydrated Electrons from Aromatic Compounds. II ¹', *Journal of the American Chemical Society*. doi: 10.1021/ja00966a017.
- Kanakaraju, D., Glass, B. D. and Oelgemöller, M. (2018) 'Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review', *Journal of Environmental Management*. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.
- Khetan, S. K. and Collins, T. J. (2007) 'Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry', *Chemical Reviews*. doi: 10.1021/cr020441w.
- Koutinas, M. *et al.* (2019) 'Biodegradation and toxicity of emerging contaminants: Isolation of an exopolysaccharide-producing *Sphingomonas* sp. for ionic liquids bioremediation', *Journal of Hazardous Materials*. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.10.059.
- Lee, J. *et al.* (2011) 'Chronic exposure to diclofenac on two freshwater cladocerans and Japanese medaka', *Ecotoxicology and Environmental Safety*. doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.03.014.
- Li, W. C. (2014) 'Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil', *Environmental Pollution*. doi: 10.1016/j.envpol.2014.01.015.
- Li, Y. *et al.* (2017) 'Photosensitized degradation of acetaminophen in natural organic matter solutions: The role of triplet states and oxygen', *Water Research*. doi: 10.1016/j.watres.2016.11.049.
- Lin, A. Y. C. and Reinhard, M. (2005) 'Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water', *Environmental Toxicology and Chemistry*. doi: 10.1897/04-236R.1.
- Martínez-Zapata, M., Aristizábal, C. and Peñuela, G. (2013) 'Photodegradation of the endocrine-disrupting chemicals 4n-nonylphenol and triclosan by simulated solar UV irradiation in aqueous solutions with Fe(III) and in the absence/presence of humic acids', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. doi: 10.1016/j.jphotochem.2012.10.009.
- Musa, K. A. K. and Eriksson, L. A. (2009) 'Photodegradation mechanism of the common non-steroid anti-inflammatory drug diclofenac and its carbazole

photoproduct', *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(22), pp. 4601–4610. doi: 10.1039/b900144a.

Pablos, M. V., García-Hortigüela, P. and Fernández, C. (2015) 'Acute and chronic toxicity of emerging contaminants, alone or in combination, in *Chlorella vulgaris* and *Daphnia magna*', *Environmental Science and Pollution Research*. doi: 10.1007/s11356-015-4119-1.

Packer, J. L. *et al.* (2003) 'Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibrac acid, and ibuprofen', *Aquatic Sciences*. doi: 10.1007/s00027-003-0671-8.

Pal, A. *et al.* (2014) 'Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle', *Environment International*. doi: 10.1016/j.envint.2014.05.025.

Pounds, N. *et al.* (2008) 'Acute and chronic effects of ibuprofen in the mollusc *Planorbis carinatus* (Gastropoda: Planorbidae)', *Ecotoxicology and Environmental Safety*. doi: 10.1016/j.ecoenv.2007.07.003.

Salgado, R. *et al.* (2013) 'Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater', *Journal of Hazardous Materials*. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.10.039.

Sodré, F. F., Locatelli, M. A. F. and Jardim, W. F. (2010) 'Sistema limpo em linha para extração em fase sólida de contaminantes emergentes em águas naturais', *Química Nova*. doi: 10.1590/S0100-40422010000100037.

Son, H. S., Ko, G. and Zoh, K. D. (2009) 'Kinetics and mechanism of photolysis and TiO₂ photocatalysis of triclosan', *Journal of Hazardous Materials*. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.107.

Spiro, T. G.; Stigliani, W. M.; Química Ambiental, tradução: Yamamoto, S. M; 2a edição, Pearson Prentice Hall, 2009.

Stumm, W.; Morgan, J. J.; Aquatic Chemistry; 3a edição, Schnoor, J. L. editor; Zehnder, A. J. B. editor. Nova Iorque (NY): John Wiley & Sons, 1995, cap. 9.

Telo, J. P. and Vieira, A. J. S. C. (1997) 'Mechanism of free radical oxidation of caffeine in aqueous solution', *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. doi: 10.1039/a700944e.

Xu, Y. *et al.* (2011) 'Photodegradation kinetics of p-tert-octylphenol, 4-tert-octylphenoxy-acetic acid and ibuprofen under simulated solar conditions in surface water', *Chemosphere*. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.069.

Yamamoto, H. *et al.* (2009) 'Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments', *Water Research*. doi: 10.1016/j.watres.2008.10.039.

Wang, L. *et al.* (2012) 'Photochemical fate of beta-blockers in NOM enriched waters', *Science of the Total Environment*. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.03.031.

Wang, Y., Roddick, F. A. and Fan, L. (2017) 'Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon', *Chemosphere*. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.122.

Wilkinson, J. L. *et al.* (2016) 'Ecotoxic pharmaceuticals, personal care products, and other emerging contaminants: A review of environmental, receptor-mediated, developmental, and epigenetic toxicity with discussion of proposed toxicity to humans', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. doi: 10.1080/10643389.2015.1096876.

Zhang, N. *et al.* (2017) 'Photodegradation of diclofenac in aqueous solution by simulated sunlight irradiation: Kinetics, thermodynamics and pathways', *Water Science and Technology*. doi: 10.2166/wst.2017.075.

APÊNDICE

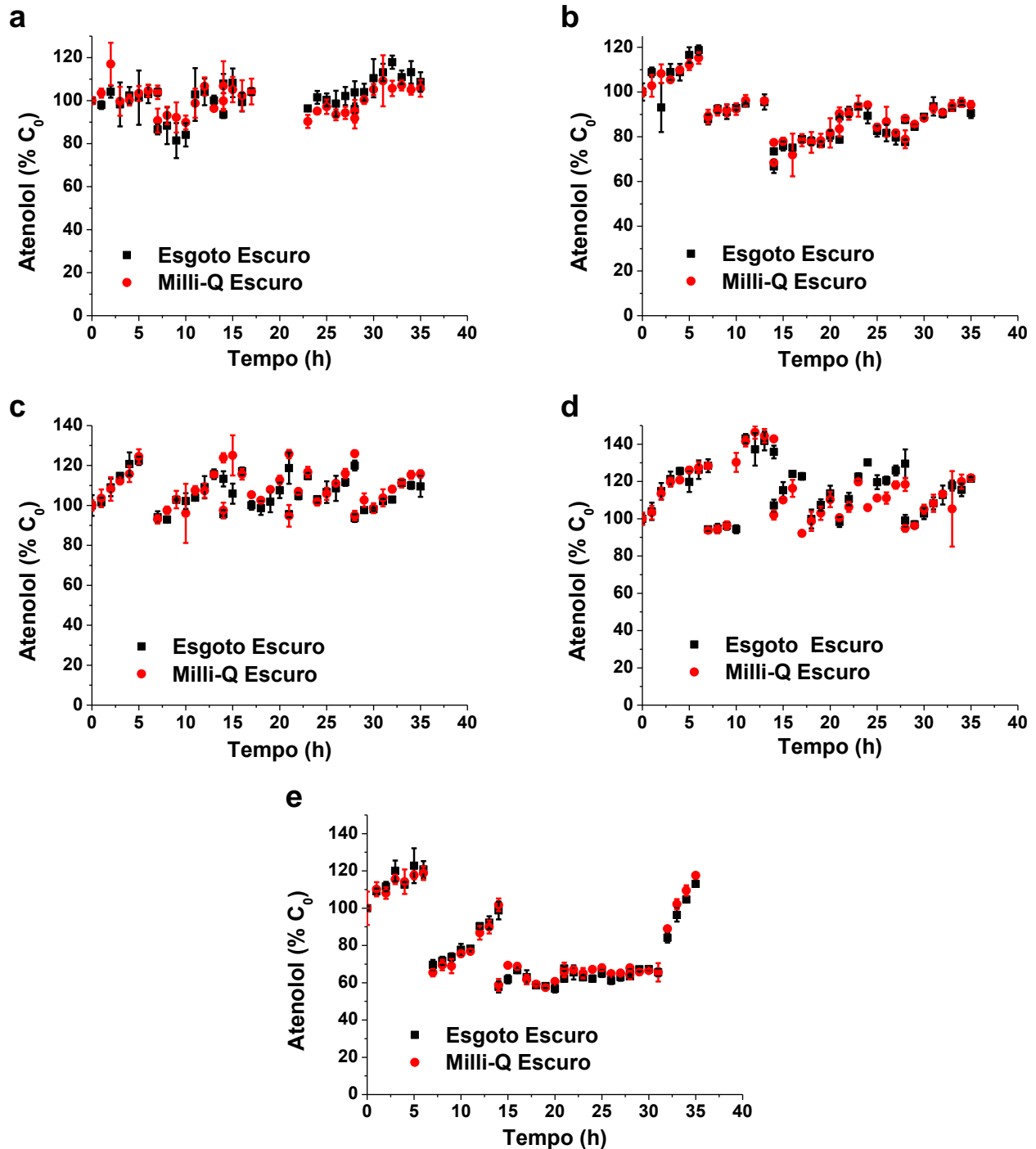


FIGURA A.1: Porcentagens das concentrações de atenolol com relação à concentração inicial em água ultrapura (círculos vermelhos preenchidos) e em esgoto da ETE estudada (quadrados pretos preenchidos) para as amostras de (a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018 e (e) ago/2018.

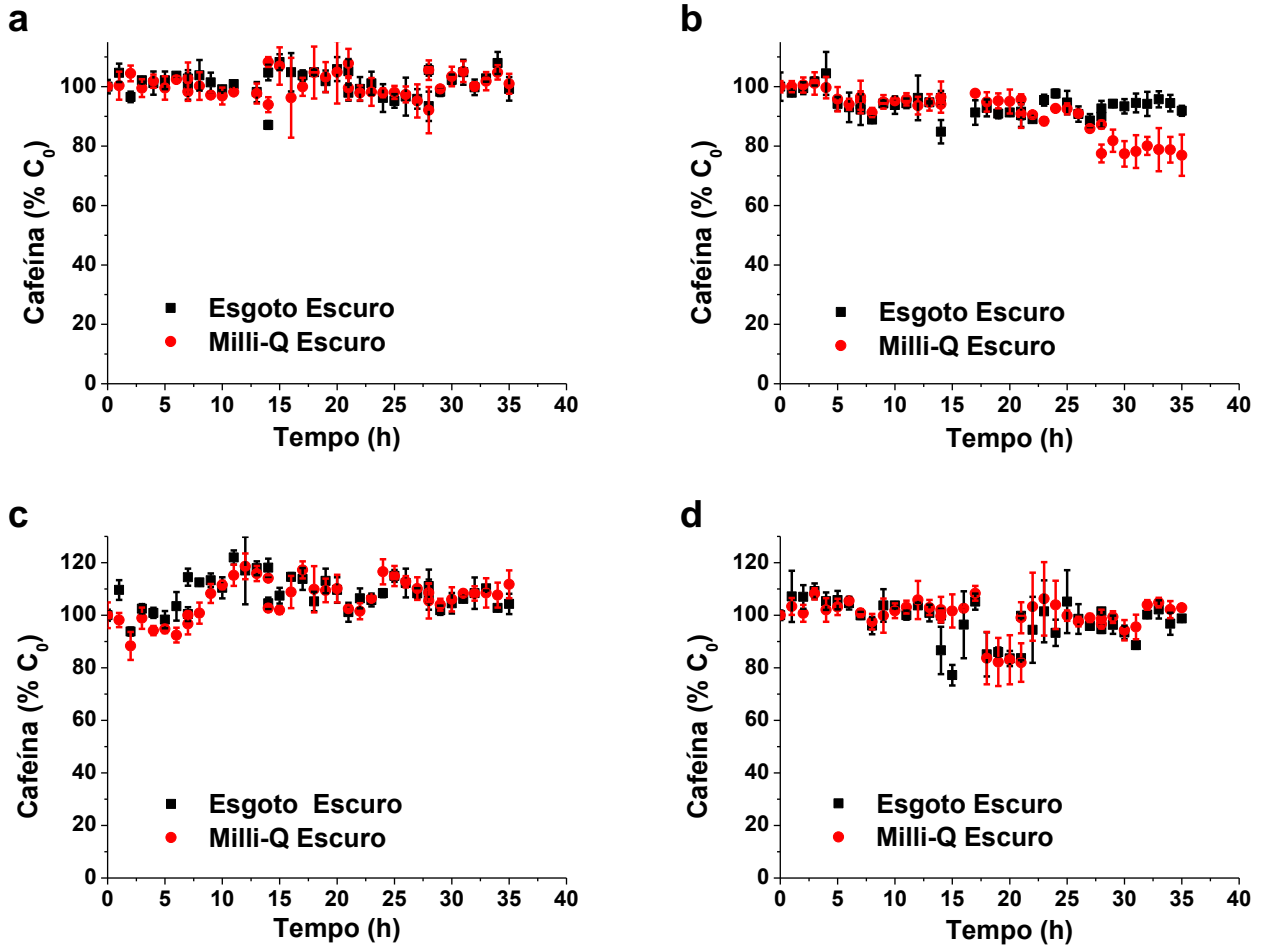


FIGURA A.2: Porcentagens das concentrações de cafeína com relação à concentração inicial em água ultrapura (círculos vermelhos preenchidos) e em esgoto da ETE estudada (quadrados pretos preenchidos) para as amostras de (a) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018 e (e) ago/2018.

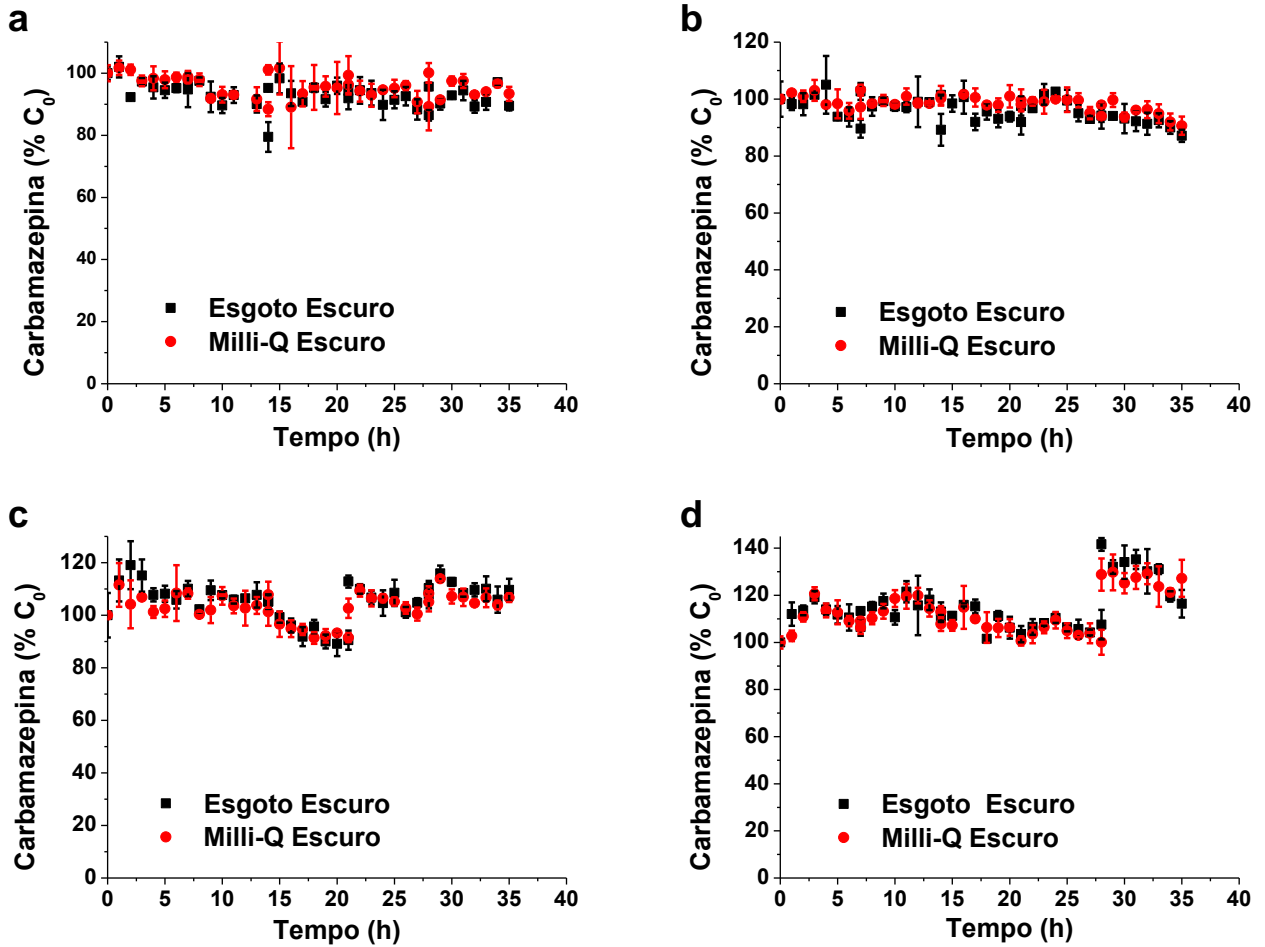


FIGURA A.3: Porcentagens das concentrações de carbamazepina com relação à concentração inicial em água ultrapura (círculos vermelhos preenchidos) e em esgoto da ETE estudada (quadrados pretos preenchidos) para as amostras de (a) set/2017, (b) fev/2018, (c) mai/2018 e (d) ago/2018.

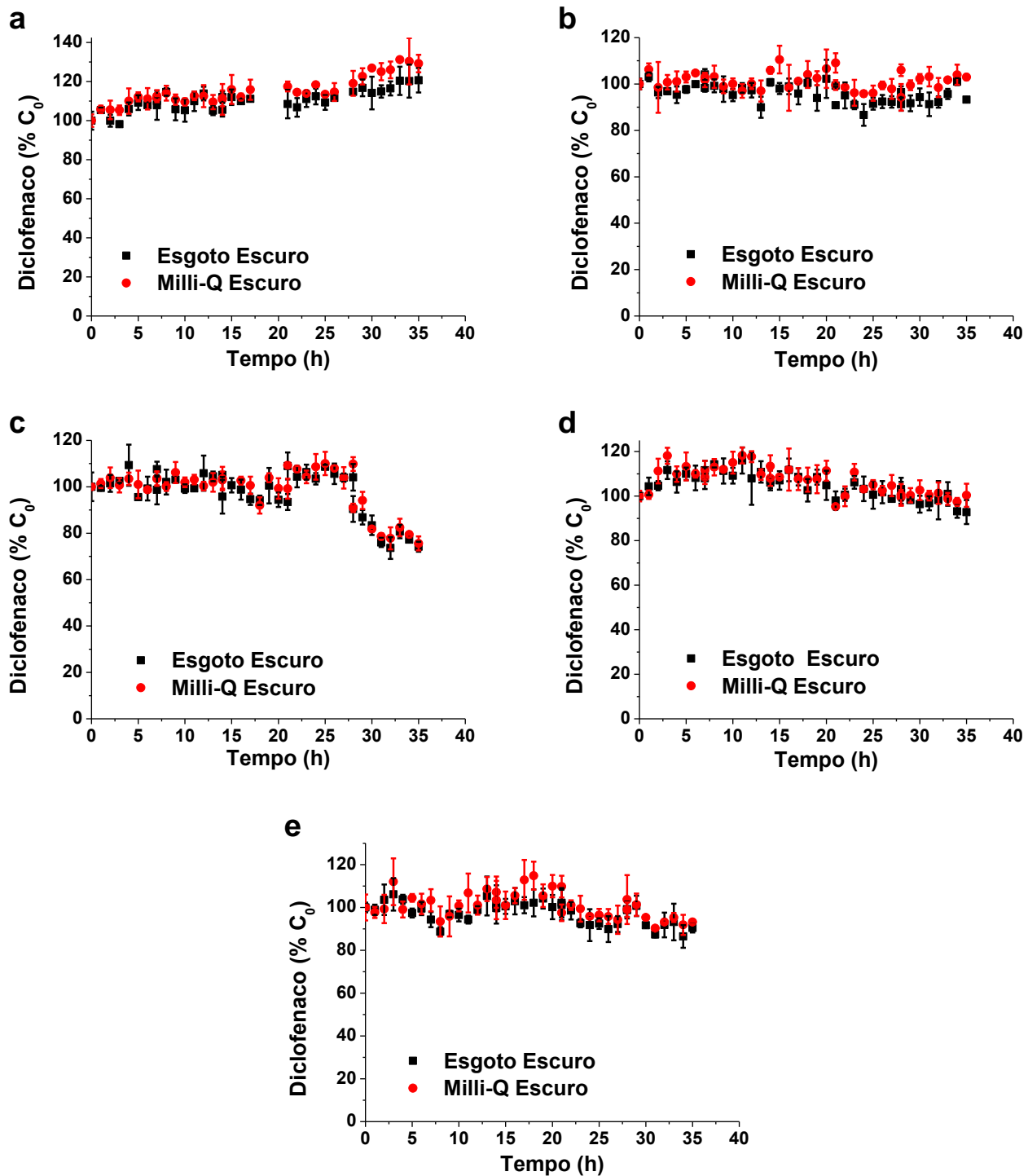


FIGURA A.4: Porcentagens das concentrações de diclofenaco com relação à concentração inicial em água ultrapura (círculos vermelhos preenchidos) e em esgoto da ETE estudada (quadrados pretos preenchidos) para as amostras de (a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018 e (e) ago/2018.

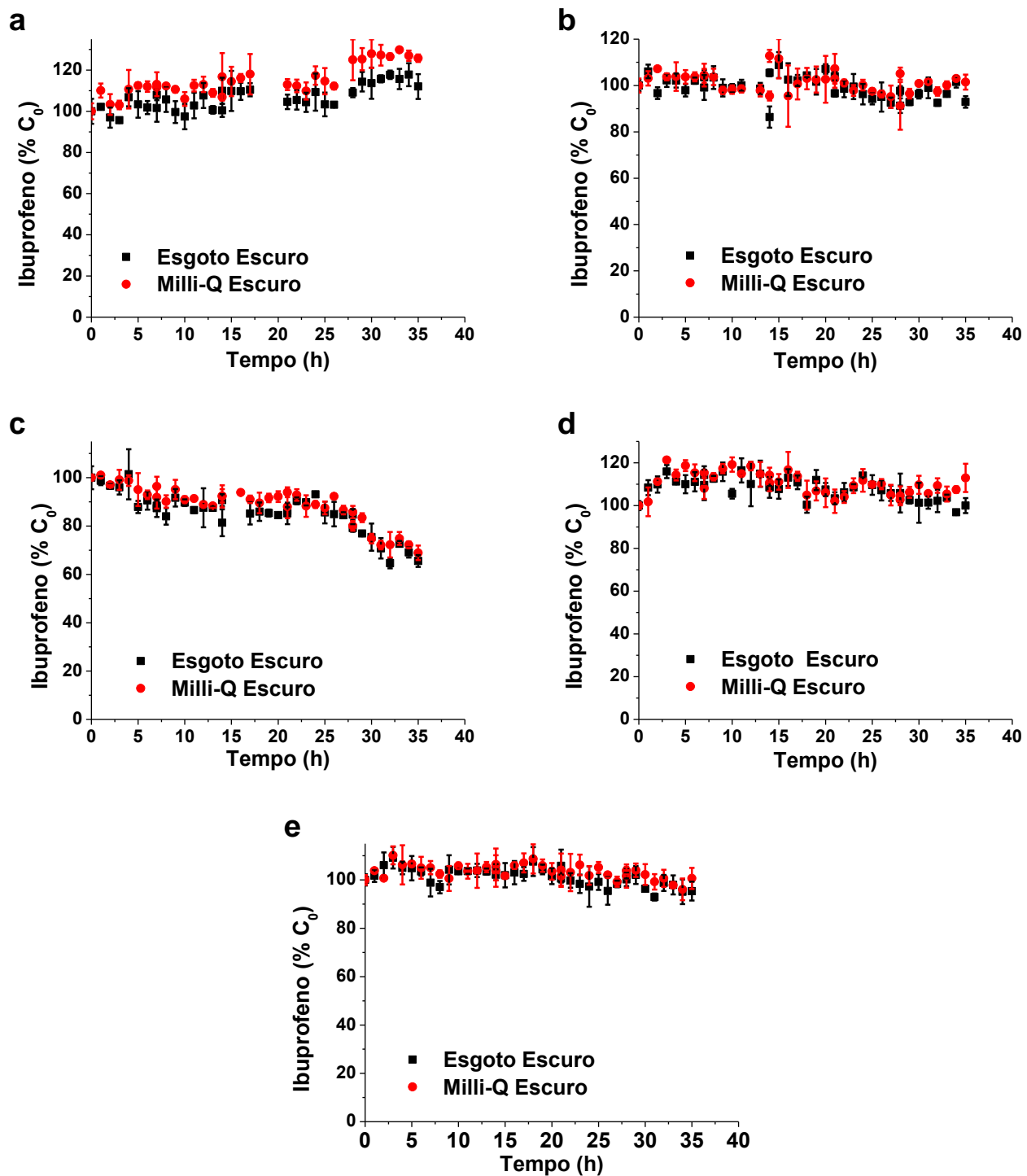


FIGURA A.5: Porcentagens das concentrações de ibuprofeno com relação à concentração inicial em água ultrapura (círculos vermelhos preenchidos) e em esgoto da ETE estudada (quadrados pretos preenchidos) para as amostras de (a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018 e (e) ago/2018.

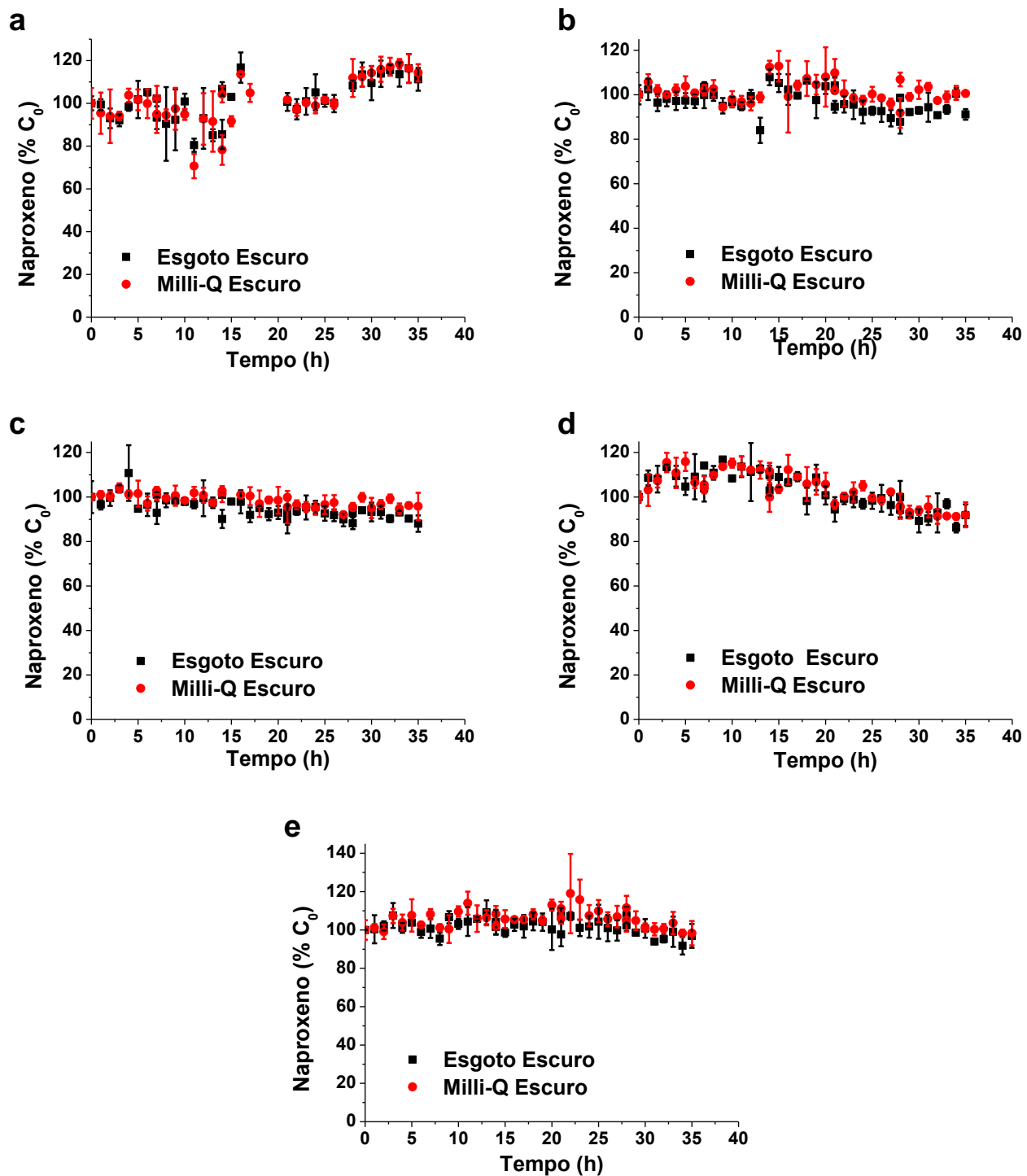


FIGURA A.6: Porcentagens das concentrações de naproxeno com relação à concentração inicial em água ultrapura (círculos vermelhos preenchidos) e em esgoto da ETE estudada (quadrados pretos preenchidos) para as amostras de (a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018 e (e) ago/2018.

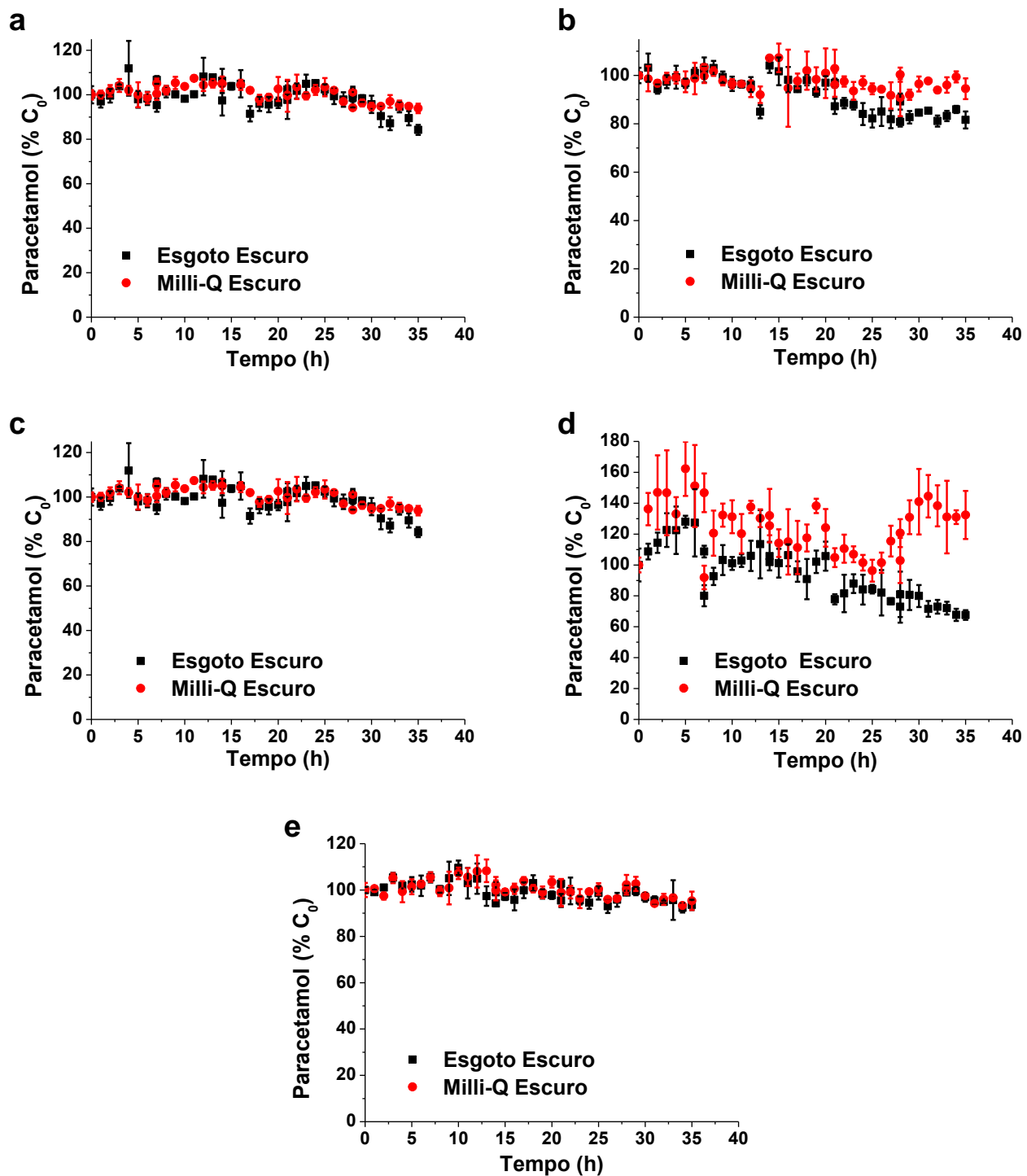


FIGURA A.7: Porcentagens das concentrações de paracetamol com relação à concentração inicial em água ultrapura (círculos vermelhos preenchidos) e em esgoto da ETE estudada (quadrados pretos preenchidos) para as amostras de (a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018 e (e) ago/2018.

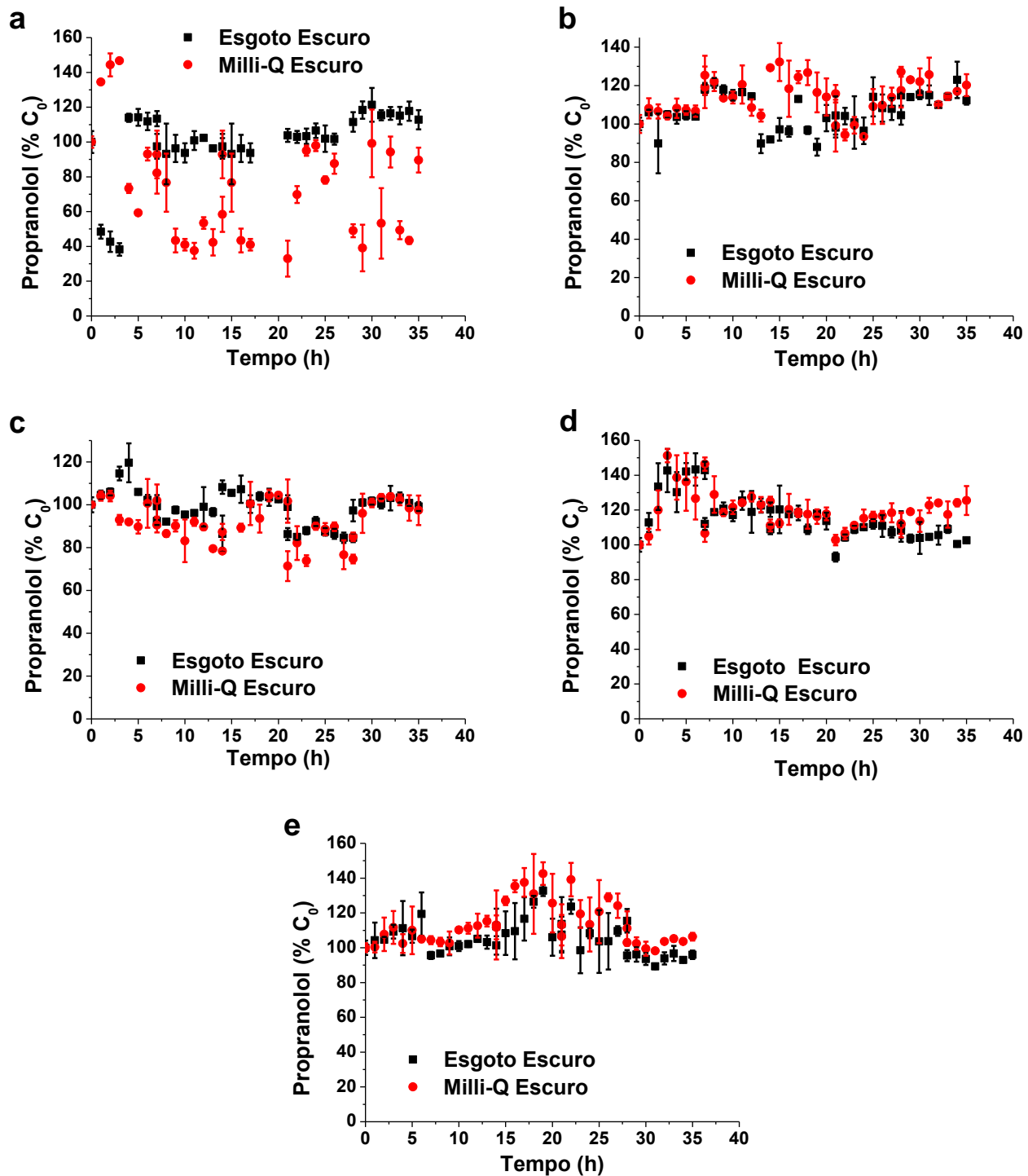


FIGURA A.8: Porcentagens das concentrações de propranolol com relação à concentração inicial em água ultrapura (círculos vermelhos preenchidos) e em esgoto da ETE estudada (quadrados pretos preenchidos) para as amostras de (a) ago/2017, (b) set/2017, (c) fev/2018, (d) mai/2018 e (e) ago/2018.

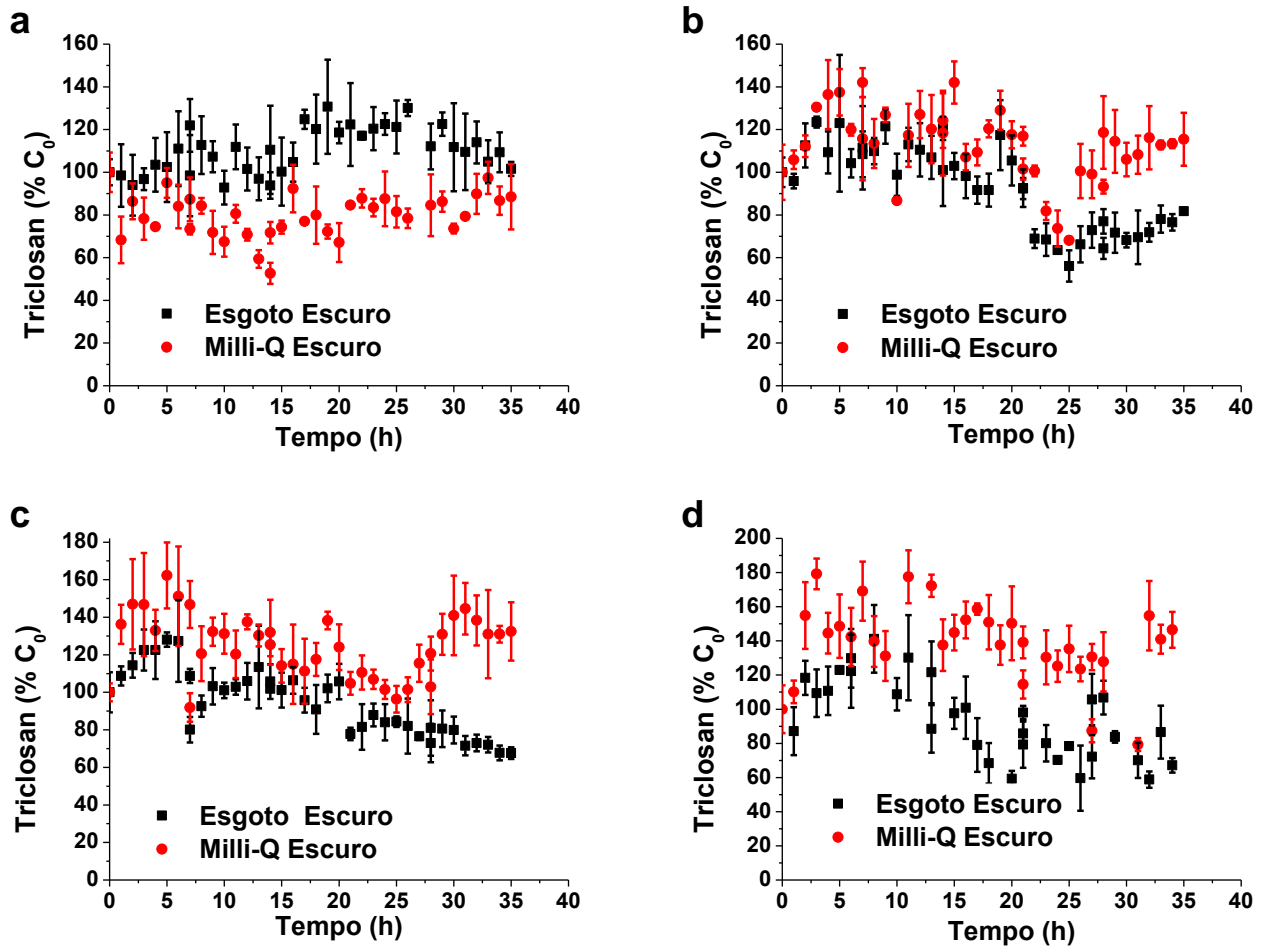


FIGURA A.9: Porcentagens das concentrações de triclosan com relação à concentração inicial em água ultrapura (círculos vermelhos preenchidos) e em esgoto da ETE estudada (quadrados pretos preenchidos) para as amostras de (a) ago/2017, (b) fev/2018, (c) mai/2018 e (d) ago/2018.