

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

JOSILEI DA SILVA FERREIRA*

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA PRODUÇÃO DE ÁGUA DE REUSO
A PARTIR DE EFLUENTE SANITÁRIO TRATADO: REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências, área de concentração: de Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini

***bolsista CNPq**

SÃO CARLOS

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Josilei da Silva Ferreira, realizada em 05/05/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini (UFSCar)

Prof. Dr. José Roberto Guimarães (UNICAMP)

Profa. Dra. Susanne Rath (UNICAMP)

Profa. Dra. Dânia Elisa Christofolletti Mazzeo Morales (UFSCar)

Profa. Dra. Roberta Cerasi Urban (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“Se mais pessoas valorizassem o lar mais do que o ouro, o mundo seria um lugar melhor.”

J. R. R. Tolkien, O Hobbit.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois, ainda que minha fé não tenha sido inabalada durante todos estes anos, foi Nele em que depusitei minha confiança e encontrei conforto nos momentos de maior dificuldade.

À Universidade Federal de São Carlos, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade de aprimorar os meus estudos e ampliar a minha visão de mundo.

Ao CNPq e à CAPES, pelo apoio financeiro, na forma de bolsa de pesquisa e financiamento das atividades de pesquisa, sem o qual eu não teria condições de realizar este estudo.

Ao INCTAA e à SANASA, pela oportunidade do desenvolvimento do projeto na estação piloto da EPAR Capivari II e pelo financiamento das atividades de pesquisa em campo.

Ao finado Prof. Dr. Ivanildo Hespanhol, fundador do Centro Internacional de Referência em Reuso de Água (CIRRA/USP), por idealizar e realizar a estação piloto na EPAR-Capivari II em conjunto com a ARES PCJ, inspirando uma nova geração de cientistas preocupados com a qualidade do abastecimento de água, tratamento de esgotos e outras estruturas de saneamento.

À minha mãe, Zenilda, ao meu pai, José e meus irmãos, Zerli e Zirlei, pois foi com eles que aprendi a dar o devido valor às pessoas e ao conhecimento. Que fique claro que não consigo encontrar palavras para agradecê-los e que se me tornei digno de qualquer reconhecimento foi graças a vocês.

À família Bracho, que me acolheu e me proporcionou inesquecíveis momentos de descontração e oportunidades de aprendizado muito além do que eu esperava e principalmente pelo suporte emocional.

Aos membros do Laboratório Paracelsus do IQ/UNICAMP, em especial à Profa. Susanne Rath e ao Dr. Caio Rodrigues, que me receberam de braços abertos e me auxiliaram durante as etapas iniciais do desenvolvimento do projeto.

Ao professor Tuca e a Dra. Mylena Spina-Cruz, da FEC/UNICAMP, que abriram as portas do LabPOX e me acompanharam durante todo o processo de aprendizado e execução dos ensaios de degradação em bancada.

Aos colegas de trabalho da estação piloto, Jéssyca e Vinícius, do IQ/UNICAMP, e Márcio, no auxílio da operação da estação piloto e pelo compartilhamento de experiências pessoais, profissionais e aprendizado.

Aos meus colegas do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, em especial a minha colega de curso e amiga Rafaela Gonçalves Machado, por proporcionar uma das melhores experiências de trabalho em equipe que já vivenciei, sempre disposta a me auxiliar no que fosse preciso e a me tranquilizar nos períodos de maior tensão.

À Profa. Roberta Cerasi Urban, por estar sempre presente e acompanhar o meu trabalho, propondo soluções alternativas para os problemas encontrados e contribuindo para a discussão dos resultados.

Ao Prof. Pedro Sergio Fadini, pela orientação nos estudos de doutorado e pelo comprometimento com o meu bem-estar durante o período turbulento que que vivenciamos, sendo um exemplo profissional, moral e de humanidade.

A mim mesmo, por continuar acreditando que nunca se está sozinho quando a autoconfiança é maior que qualquer dúvida ou lamentação.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATL - Atenolol
CA - Carvão ativado
CAB - Carvão ativado biológico
CAF - Cafeína
CBZ - Carbamazepina
CE - Contaminante emergente
COT - Carbono orgânico total
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO - Demanda bioquímica de oxigênio
DIC - Diclofenaco
DQO - Demanda química de oxigênio
CNRH - Conselho Nacional de Recursos Hídricos
E_H - Potencial de redução
ESI - *Eletrospray ionization*
ETA - Estação de tratamento de água
ETE - Estação de tratamento de esgotos
EPAR - Estação produtora de água de reuso
F - Fotólise
FP - Fotoperoxidação
HPLC - *High performance liquid chromatography*
HRSM - *High resolution mass spectroscopy*
IBU - Ibuprofeno
LC - *Liquid chromatography*
LC-MS - *Liquid chromatography and mass spectroscopy in tandem*
LD - Limite de detecção
LQ - Limite de quantificação
MBR - *Membrane biorreactor*
MO - Matéria orgânica
MOD - Matéria orgânica dissolvida
MTP - Metoprolol
NF - Nanofiltração

OF - Osmose forçada

OR - Osmose reversa

P - Peroxidação

PCJ - Piracicaba-Capivari-Jundiaí

pH - Potencial hidrogeniônico

PHP - Produtos de higiene pessoal

POA - Processos oxidativos avançados

PRP - Propranolol

PVDF - Fluoreto de polivinilideno

RMC - Região Metropolitana de Campinas

RMSP - Região Metropolitana de São Paulo

SRM - *Selective reaction monitoring*

SUS - Sistema Único de Saúde

UF - Ultrafiltração

UGRHI - Unidade de Gestão de Recursos Hídricos

UPLC-MS/MS - *Ultra performance liquid chromatography and mass spectroscopy in tandem*

UV - Ultravioleta

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. Eficiência de remoção de fármacos em função do tratamento aplicado	09
TABELA 2.2. Características dos compostos de interesse	17
TABELA 4.1. Íons monitorados e condições para determinação por UPLC-MS/MS	39
TABELA 4.2. Figuras de mérito do método analítico em UPLC-MS/MS	40
TABELA 4.3. Eficiência de remoção dos contaminantes após o processo de fotoperoxidação em diferentes níveis de concentração de H ₂ O ₂	45
TABELA 4.4. Remoção média dos compostos estudados nos ensaios de bancada. Valores expressos por média (desvio padrão)	47
TABELA 4.5. Correlação entre as concentrações dos compostos estudados para o processo de fotólise	48
TABELA 4.6. Correlação entre as concentrações dos compostos estudados para o processo de peroxidação	48
TABELA 4.7. Correlação entre as concentrações dos compostos estudados para o processo de fotoperoxidação	48
TABELA 4.8. Correlação entre as concentrações dos compostos estudados para todos os processos	48
TABELA 4.9. Índices de germinação e medidas de hipocótilos e radículas observados nos ensaios de fitotoxicidade	49
TABELA 4.10. Teste t de comparação para as médias das medidas de hipocótilo a um nível de confiança de 95% (t=2,0)	52
TABELA 4.11. Teste t de comparação para as médias das medidas de radícula a um nível de confiança de 95% (t=2,0)	52
TABELA 4.12. Porcentagem relativa de germinação (PRG), crescimento relativo da radícula (CRR) e índice de germinação (IG) calculados para os experimentos de fitotoxicidade em <i>Lactuca sativa</i>	52
TABELA 5.1. Medidas tomadas para os parâmetros físico-químicos avaliados	62
TABELA 5.2. Remoção média dos compostos estudados pela estação piloto	63
TABELA 5.3. Correlação entre as medidas realizadas para os experimentos da estação piloto	64
TABELA 5.4. Correlação entre as medidas realizadas após desconsideração das amostras FP	65

TABELA 5.5. Índices de germinação e medidas de hipocótilos e radículas observados nos ensaios de fitotoxicidade.....	66
TABELA 5.6. Teste t de comparação para as médias das medidas de hipocótilo a um nível de confiança de 95% (t=2,0).....	70
TABELA 5.7. Teste t de comparação para as médias das medidas de radícula a um nível de confiança de 95% (t=2,0).....	71
TABELA 5.8. Porcentagem relativa de germinação (PRG), crescimento relativo da radícula (CRR) e índice de germinação (IG) calculados para os experimentos de fitotoxicidade em <i>Lactuca sativa</i> da estação piloto.....	71

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. Estruturas dos compostos de interesse.....	16
FIGURA 2.2. Rota da reação de degradação da cafeína promovida por radicais hidroxila.....	18
FIGURA 2.3. Rota da reação de degradação da carbamazepina promovida por radicais hidroxila.....	20
FIGURA 2.4. Rotas propostas para fotodecomposição do ibuprofeno.....	21
FIGURA 2.5. Rota da reação de degradação do ibuprofeno promovida por radicais hidroxila em sistemas naturais.....	22
FIGURA 2.6. Rota de fotodecomposição do propranolol, via abertura do anel naftalênico, na presença de oxigênio.....	23
FIGURA 2.7. Rota de fotodecomposição do propranolol na presença de MO.....	23
FIGURA 2.8. Rota da reação de degradação do propranolol promovida por radicais hidroxila.....	24
FIGURA 2.9. Rota da reação de degradação do atenolol promovida por radicais hidroxila.....	24
FIGURA 4.1. Representação do reator de fotoperoxidação.....	37
FIGURA 4.2. Variação na concentração dos contaminantes, em função do tempo, para o processo de fotólise.....	43
FIGURA 4.3. Variação na concentração dos contaminantes, em função do tempo, para o processo de peroxidação.....	44
FIGURA 4.4. Variação na concentração dos contaminantes, em função do tempo, para o processo de fotoperoxidação.....	46
FIGURA 4.5. Indivíduos de <i>Lactuca sativa</i> com características normais.....	50
FIGURA 4.6. Indivíduos <i>Lactuca sativa</i> com características alteradas.....	50
FIGURA 4.7. Comparação entre indivíduos de <i>Lactuca sativa</i> com características normais (esquerda) e alteradas (direita).....	51
FIGURA 5.1. Vista aérea da EPAR - Capivari II.....	55
FIGURA 5.2. Estação piloto de tratamento complementar situada na EPAR - Capivari II.....	56
FIGURA 5.3. Ilustração da configuração da planta piloto.....	60
FIGURA 5.4. Indivíduos <i>Lactuca sativa</i> submetidos ao experimento de controle.....	66

FIGURA 5.5. Indivíduos <i>Lactuca sativa</i> submetidos ao tratamento E.....	67
FIGURA 5.6. Indivíduos <i>Lactuca sativa</i> submetidos ao tratamento F.....	67
FIGURA 5.7. Indivíduos <i>Lactuca sativa</i> submetidos ao tratamento P.....	68
FIGURA 5.8. Indivíduos <i>Lactuca sativa</i> submetidos ao tratamento FP.....	68
FIGURA 5.9. Indivíduos <i>Lactuca sativa</i> submetidos ao tratamento PC.....	69
FIGURA 5.10. Indivíduos <i>Lactuca sativa</i> submetidos ao tratamento FPC.....	69

RESUMO

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA PRODUÇÃO DE ÁGUA DE REUSO A PARTIR DE EFLUENTE SANITÁRIO TRATADO: REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES. Um dos grandes desafios da atualidade é a manutenção das condições de abastecimento de água frente ao adensamento dos grandes centros populacionais e a queda na disponibilidade e qualidade dos mananciais disponíveis, de modo que a água para o abastecimento desses centros urbanos vem sendo captada em regiões cada vez mais distantes e/ou com menor qualidade. A proposta deste trabalho foi a de estudar estratégias de remoção de alguns compostos, classificados como contaminantes emergentes, em um efluente tratado por sistema de biorreatores com filtração por membranas (MBR) por um sistema piloto para tratamentos complementares, como oxidação fotoquímica, fotoperoxidação e filtração em leito de carvão ativado. Os estudos preliminares em bancada apontaram para uma grande eficiência da remoção dos compostos alvo (carbamazepina, propranolol, atenolol, cafeína, diclofenaco e ibuprofeno), em solução aquosa, pelo processo de fotoperoxidação, alcançando uma remoção superior a 85% para a cafeína e de mais de 95% para os demais compostos. No entanto estes compostos se mostraram resistentes à oxidação fotoquímica, com remoção apenas de diclofenaco (100%), ibuprofeno (64%) e propranolol (24%) e resistentes à oxidação por peróxido, que não propiciou a remoção de nenhum dos compostos. Apesar de promover uma oxidação consistente, o processo de fotoperoxidação levou à formação de produtos com potencial de toxicidade avaliada pela realização de ensaios com sementes de alface (*L. sativa*). Os estudos realizados no sistema piloto incluíram a utilização do processo de filtração em leito de carvão ativado além dos processos pré-avaliados nos estudos em bancada. O processo de fotólise, de maneira muito similar ao que foi visto em bancada, foi capaz de remover diclofenaco (100%) e, de maneira bem menos eficaz, ibuprofeno (9%). A oxidação por peróxido e fotoperoxidação ocorreu para todos os compostos na ordem de 60,2 a 83,4%, e superior a 97% quando realizada a filtração em leito de carvão ativado.

Palavras-chave: Recursos hídricos. Sustentabilidade. Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

ADVANCED OXIDATION PROCESSES IN THE PRODUCTION OF REUSE WATER FROM TREATED SANITARY SEWAGE: REMOVAL OF CONTAMINANTS OF EMERGING CONCERN. One of the great global challenges nowadays is the maintenance of water supply conditions facing the densification of large population centers and the decline in the availability and quality of freshwater springs. This work focused to study strategies aiming the removal of molecules called contaminants of emerging concern. Investigations were carried out in a pilot system provided by steps such as photochemical oxidation, photoperoxidation and filtration through an activated carbon bed, continuously fed by a MBR effluent, treating sewage. Preliminary bench studies pointed out great efficiency in the removal of the target compounds (carbamazepine, propranolol, atenolol, caffeine, diclofenac and ibuprofen), when in aqueous solution, using photoperoxidation process, reaching removals treatment greatest than 85% for caffeine and more than 95% for the other compounds. However, these studied compounds were resistant to photochemical oxidation, removing only diclofenac (100%), ibuprofen (64%) and propranolol (24%) and have shown resistance to peroxide oxidation, which did not promote the removal of any of the compounds. Despite promoting consistent oxidation, the photoperoxidation process led to the formation of by-products with potential toxicity when assessed by performing tests with lettuce seeds (*L. Sativa*). Studies carried out in the pilot system included the use of the activated carbon bed filtration process in addition to the processes pre-evaluated in the bench studies. The photolysis process, very similar to what was witnessed on the bench, was also able to remove diclofenac (100%) and, much less effectively, ibuprofen (9%). Oxidation by hydrogen peroxide and photoperoxidation occurred for all compounds in the order of 60.2 to 83.4%, and higher than 97% when filtered in an activated carbon bed.

Keywords: Water resources. Sustainability. Wastewater treatment.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. DISPONIBILIDADE DE ÁGUA E ESCASSEZ HÍDRICA NAS BACIAS DO ALTO TIETÊ E PCJ	3
2.2. TRATAMENTO DE ESGOTOS E PRODUÇÃO DE ÁGUA DE REUSO	4
2.3. CONTAMINANTES EMERGENTES	7
2.4. TRATAMENTOS COMPLEMENTARES PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUA E ESGOTO SANITÁRIO.....	9
2.4.1. Membranas filtrantes e biorreatores de membranas.....	9
2.4.2. Carvão ativado e carvão ativado biológico	11
2.4.3. Processos oxidativos avançados	13
2.5. COMPOSTOS DE INTERESSE E PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO GERADOS POR POA.....	16
2.6 DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM MEIO AQUOSO	25
2.7. ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS	28
3. OBJETIVOS	32
4. PARTE 1: ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO EM BANCADA.....	33
4.1. METODOLOGIA	33
4.1.1. Reagentes	33
4.1.2. Instrumentação	35
4.1.3. Preparo de soluções e misturas.....	35
4.1.4. Ensaios de degradação	37
4.1.5. Preparo das amostras.....	38
4.1.6. Determinações por meio de UPLC-MS/MS	38
4.1.7. Modelos cinéticos de degradação.....	40
4.1.8. Ensaios de fitotoxicidade em <i>Lactuca sativa</i>	41
4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.2.1. Avaliação da eficiência de remoção.....	41
4.2.2. Avaliação dos efeitos de fitotoxicidade em <i>Lactuca sativa</i>	48

5. PARTE 2: ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO EM ESTAÇÃO DE TRATAMENTO PILOTO	54
5.1. METODOLOGIA	54
5.1.1. Área de Estudo	54
5.1.4. Preparo de soluções	59
5.1.5. Ensaios de degradação	59
5.1.6. Determinação de parâmetros físico-químicos.....	60
5.1.7. Preparo das amostras.....	61
5.1.8. Determinações por meio de UPLC-MS/MS	61
5.1.9. Ensaios de fitotoxicidade em <i>Lactuca sativa</i>	61
5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.2.1. Determinação dos parâmetros físico-químicos.....	62
5.2.2. Avaliação da eficiência de remoção dos contaminantes emergentes.....	63
5.2.3. Avaliação dos ensaios de fitotoxicidade em <i>Lactuca sativa</i>	65
6. CONCLUSÃO.....	72
REFERÊNCIAS.....	74
APÊNDICE A.....	84
APÊNDICE B.....	85
APÊNDICE C	88

1. INTRODUÇÃO

Atualmente tem sido cada vez mais discutido o impacto que o desenvolvimento humano tem causado sobre os recursos hídricos, principalmente nas proximidades de grandes centros populacionais. Por um lado, há o maior consumo de água em função do crescimento populacional e pelo outro há a diminuição da disponibilidade hídrica resultante da maior geração de resíduos lançados nos corpos hídricos, associada ainda à baixa capacidade de reabastecimento dos mananciais causadas pela impermeabilização do solo e mudança nos padrões climáticos e ciclos pluviais (UNITED NATIONS WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME, 2015).

Visando a promoção do desenvolvimento sustentável e o uso racional dos recursos hídricos, uma das principais soluções para mitigar um possível cenário de escassez é a produção de água de reuso a partir de esgoto sanitário. A água de reuso, além de poder ser aplicada para finalidades pouco nobres, como a limpeza de vias públicas e paisagismo, tem potencial para receber tratamentos complementares e ser usada para fins de potabilidade e consumo humano, principalmente quando se considera que as águas residuais tratadas, a depender do tratamento empregado, possuem características bastante próximas às águas superficiais (MIERZWA, 2002; RODRIGUEZ et al., 2009; LEVERENZ; TCHOBANOGLIOUS; ASANO, 2011; PAGOTTO et al., 2014).

Contudo, uma preocupação frente ao reuso da água para fins de potabilidade é a presença de contaminantes resistentes aos tratamentos clássicos de água e esgotos. Dentre estes contaminantes está a classe dos contaminantes emergentes (CE), compostos de origem majoritariamente sintética, não contemplados pelas normas de tratamento de água e esgotos e que podem apresentar efeito deletério sobre os ecossistemas em geral. Nos últimos anos tem se tornado cada vez mais comum, na literatura científica, a publicação de trabalhos descrevendo a ocorrência de princípios ativos de medicações e diversos outros produtos, além de seus derivados resultantes da oxidação nos sistemas naturais (WILKINSON et al., 2017; TAHERAN et al., 2018).

Considerando a presença dos CE no esgoto sanitário, ou mesmo em águas superficiais, algumas soluções tecnológicas têm sido propostas ao longo dos anos para reduzir a concentração destes contaminantes por sistemas de filtração, por

sistemas de adsorção ou pela mineralização de suas moléculas por processos oxidativos. Dentre os sistemas de filtração, destaca-se o emprego de membranas filtrantes, que permite o tratamento em fluxo contínuo de um grande volume de afluente, resultando num efluente de altíssima qualidade com potencial para reuso, principalmente considerando as membranas de nanofiltração (NF) ou de menor porosidade (ROUT et al., 2021).

Considerando os materiais capazes de adsorver os contaminantes emergentes, historicamente, o carvão ativado (CA) tem sido utilizado para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, em matriz aquosa, que apresentem elevada hidrofobicidade. Outro material que tem mostrado potencial para a remoção de contaminantes emergentes de matrizes aquosas são os minerais da classe das zeólitas, que possuem elevada área superficial e são relativamente fáceis de se obter (DE SOUSA et al., 2018a; SBARDELLA et al., 2018).

Muitos dos CE também são passíveis de oxidação química por espécies reativas de cloro e oxigênio ou por oxidação fotoquímica promovida pela ação direta de luz UV ou por ação indireta através de fotossensibilizadores como íons nitrato e a própria matéria orgânica dissolvida (MOD). A desvantagem dos mecanismos de oxidação química e fotoquímica frente aos métodos de barreira e adsorção, é a possibilidade de formação de produtos que apresentem maior risco à biosfera do que as moléculas precursoras, como por exemplo a formação de compostos organoclorados (JACOBS et al., 2011; ROUT et al., 2021).

Dito isto, é de grande interesse e importância o estudo e desenvolvimento de tecnologias capazes de promover a remoção dos contaminantes emergentes de efluentes sanitários, tendo como principal ponto de atenção a sua eficiência da degradação ou segregação destes compostos, que leva a um considerável aumento na qualidade do efluente final, reduzindo o estresse gerado sobre os recursos hídricos disponíveis e viabilizando seu reuso com mais segurança para diferentes finalidades.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. DISPONIBILIDADE DE ÁGUA E ESCASSEZ HÍDRICA NAS BACIAS DO ALTO TIETÊ E PCJ

Apesar de possuir a maior reserva hídrica do planeta, o Brasil tem sofrido de maneira recorrente com episódios de escassez de água em seus grandes centros urbanos. Isto porque a distribuição da densidade populacional não é uniforme no país e nem tampouco reflete a distribuição dos recursos hídricos pelo território nacional. A exemplo disto pode-se tomar como caso a disparidade entre a bacia hidrográfica do Rio Amazonas, que dispõe de uma parcela de 81% dos recursos hídricos do país, e de toda a bacia hidrográfica do estado de São Paulo, o mais populoso da União, que dispõe de apenas 2% do mesmo montante. No estado de São Paulo, os municípios mais vulneráveis à escassez de recursos hídricos estão compreendidos nas regiões metropolitanas de Campinas (RMC) e suas imediações e de São Paulo (RMSP) e, localizadas na bacia do rio Tietê e servidas pelas UGRHI-05 (microbacia dos rios Piracicaba, Capivari, Jundiaí - PCJ) e UGRHI-06 (microbacia do Alto Tietê), respectivamente (JACOBI; CIBIM; SOUZA, 2015; FUNDAÇÃO AGÊNCIA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO ALTO TIETÊ, 2017; BUCKERIDGE; RIBEIRO, 2018).

A bacia do alto Tietê é, indubitavelmente, a região que apresenta um dos casos mais severos de estresse hídrico. Dispondo de uma vazão média superficial de $83 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ e subterrânea de $11 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (FUNDAÇÃO AGÊNCIA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO ALTO TIETÊ, 2017), o sistema de captação do alto Tietê atende à demanda de mais de 21 milhões de habitantes (BRASIL, 2018), sendo observada a menor disponibilidade hídrica em todo o estado (cerca de $139 \text{ m}^3\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$). Além dos recursos do Alto Tietê, a RMSP ainda é servida pela transposição das águas superficiais da bacia PCJ, viável desde a inauguração do sistema Cantareira no ano de 1973.

A bacia PCJ apresenta uma vazão média superficial de $172 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ e conta com uma reserva subterrânea explorável de $22 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (COMITÊS PCJ, 2018; CONSÓRCIO PROFILL-RHAMA, 2020), atendendo uma população de cerca de 5,5 milhões de habitantes (BRASIL, 2018), equivalendo a uma disponibilidade hídrica per capita de $350 \text{ m}^3\cdot\text{ano}^{-1}$ (incluindo a vazão outorgada para captação pelo sistema

Cantareira). A região atendida contempla a RMC e aos aglomerados urbanos de Jundiaí e Piracicaba, uma das regiões mais desenvolvidas e populosas do país, que conta com um extenso parque agropecuário, industrial, tecnológico e logístico.

Estes dados evidenciam a fragilidade desta região de grande interesse para o desenvolvimento do país. Isto porque os mananciais do nordeste do estado de São Paulo são abastecidos por eventos pluviométricos dependentes de sistemas sinóticos (interação entre nuvens por longas extensões em virtude de fenômenos de variação da pressão) que apresentam certa irregularidade (ESCOBAR, 2007; SILVA et al., 2011), acarretando na possibilidade de diminuição da disponibilidade hídrica de bacias como a do Alto Tietê e PCJ.

Buckeridge e Ribeiro, 2018, destacam em seu trabalho as consequências do último período de estiagem extrema ocorrido na RMSP, nos anos de 2013 a 2015. Entre os principais impactos observados estão a diminuição da qualidade das águas dos reservatórios devido ao aumento da concentração de poluentes, a diminuição da vazão da água canalizada levando à possibilidade de retorno e intrusão de águas contaminadas, prejuízo na produção econômica da região, o comprometimento da manutenção dos ecossistemas que dependem de um clima mais úmido, dentre outros (BUCKERIDGE; RIBEIRO, 2018).

2.2. TRATAMENTO DE ESGOTOS E PRODUÇÃO DE ÁGUA DE REUSO

Usualmente, no Brasil, o tratamento de esgoto doméstico compreende duas etapas obrigatórias: o tratamento primário, destinado à remoção de material sólido grosseiro, como galhos, embalagens e areia, dentre outros; e o tratamento secundário, destinado à remoção da matéria orgânica (GUIMARÃES; NOUR, 2001; SALGOT; FOLCH; UNIT, 2018). De maneira complementar podem ser oferecidos tratamentos complementares para a diminuição da carga de nutrientes, o que é denominado como tratamento terciário. A implementação do tratamento terciário aliado aos processos de desinfecção possibilitam o emprego do efluente tratado como água de reuso não potável (SALGOT; FOLCH; UNIT, 2018), podendo ser utilizada em atividades corriqueiras que não demandam elevado padrão de potabilidade, como é o caso na limpeza de vias públicas, paisagismo, e certos usos industriais.

A principal etapa no tratamento de esgotos, o tratamento secundário, consiste em diminuir a carga orgânica do afluente visando minimizar o impacto do seu lançamento no corpo hídrico receptor. Os tratamentos que objetivam a remoção de carga orgânica consistem no emprego de processos físico-químicos (recomendados para esgotos com uma baixa relação DBO/DQO) e/ou de processos biológicos (recomendados para esgotos com elevada relação DBO/DQO). Em geral, os esgotos de origem doméstica são passíveis de realização do tratamento biológico devido à sua elevada biodegradabilidade enquanto o tratamento físico-químico é comumente destinado ao esgoto de origem industrial. O tratamento biológico de efluentes utiliza o poder de degradação de matéria orgânica apresentado pela microbiota, para a transferência da matéria orgânica da fase líquida para uma fase sólida (lodo) e para a atmosfera. A fase para a qual haverá a maior transferência da matéria orgânica irá depender do tipo de reator biológico escolhido, se aeróbio ou anaeróbio ou, ainda, um sistema combinado (VON SPERLING, 1996).

O tratamento aeróbio consiste na oxidação da matéria orgânica por microrganismos que utilizam o oxigênio como receptor final de elétrons de sua cadeia metabólica, convertendo os substratos orgânicos em gás carbônico e biomassa (lodo) (SALGOT; FOLCH; UNIT, 2018; SANCHO et al., 2019). Estes processos ocorrem em tanques por onde o esgoto circula e nos quais é inserido oxigênio por meio de agitação mecânica ou compressores de ar, sendo que o acúmulo de biomassa é controlado periodicamente pela remoção de seu excesso.

Nos processos de anaerobiose, por outro lado, os microrganismos recorrem a outras espécies receptoras de elétrons para oxidar a matéria orgânica, consumindo prioritariamente as espécies que correspondem a um maior saldo energético (nitrato, manganês IV e ferro III) e posteriormente recorrem à redução de sulfato a sulfeto (microrganismos redutores de sulfato) e aos processos de metanogênese acetoclástica e hidrogenotrófica, que conta com a atividade dos microrganismos denominados de arqueias metanogênicas. (CHERNICHARO, 2007). Os sistemas anaeróbios podem ser constituídos por reatores fechados em que o oxigênio presente é rapidamente consumido ou, como alternativa mais econômica, um tanque no qual não há a circulação turbulenta do esgoto, dificultando a dissolução do oxigênio (piscina anaeróbia).

A despeito de suas diferenças quanto a estrutura e operação, ambos os sistemas biológicos de tratamento cumprem muito bem com o seu papel de remoção

da matéria orgânica, sendo que a tecnologia das estações de tratamento de esgoto mais modernas permite remoção próxima a 100% da DBO do afluente, mais do que o suficiente para atender aos padrões de lançamento previstos pela resolução CONAMA 430/2011, que estipula remoção mínima de 60% da DBO do afluente e em textos complementares como é o caso do Decreto 8.468/1976 do Estado de São Paulo, que estipula DBO máxima de $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ou remoção mínima de 80 % da carga poluidora (caso o efluente apresente valores de DBO superiores a $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (SÃO PAULO, 1976; BRASIL, 2011a).

Uma vez reduzida a carga orgânica, o efluente tratado é passível da adição de algum agente oxidante que atuará na remoção da carga de nutrientes resistente ao tratamento secundário e posteriormente ao procedimento de desinfecção, usualmente empregando cloro ativo. No Brasil, o efluente tratado, após receber o tratamento complementar poderá, de acordo com o estabelecido na Resolução CNRH Nº 54/2005, na Resolução CNRH Nº 121/2010 e, para o estado de São Paulo, no Decreto Nº 58.107/2012, ser utilizado como água de reuso não potável (BRASIL, 2006, 2011b; SÃO PAULO, 2012).

Embora tenha se notado uma tendência de mudança quanto ao reuso da água para fins de potabilidade, onde passa a ser denominada “água potável” aquela que atenda ao disposto na Portaria GM/MS Nº 888/2021, atualmente, a legislação brasileira, por meio da resolução CONAMA 357/2005, não prevê a utilização da água de reuso para fins de potabilidade e consumo humano, de modo que apenas as águas de mananciais de classe especial, 1, 2 e 3 são reservadas para este fim. (BRASIL, 2005, 2021). Contudo, o reuso da água para fins de potabilidade ocorre de maneira indireta quando ocorre o lançamento de um efluente de uma ETE para um corpo hídrico receptor o qual possui ponto de captação à jusante, o que provavelmente ocorre para a maior parte das ETA's que realizam captação de águas superficiais (SHUVAL, 1977; RODRIGUEZ et al., 2009). Mierzwa (2002) destaca que o reuso da água é essencial para o crescimento econômico e o desenvolvimento sustentável, uma vez que torna o uso da água mais racional e pode mitigar os efeitos da escassez do recurso a longo prazo.

Em algumas regiões do mundo, o reuso da água para fins de potabilidade já é uma realidade em virtude da escassez de recursos hídricos, sendo a produção feita tanto pela potabilização direta da água residual como pelo planejamento do reuso indireto da água, configurando o despejo do efluente tratado a

montante da captação de águas. Entretanto uma das maiores limitações aos sistemas de reuso é a possibilidade de salinização das águas a cada ciclo de uso, uma vez que a maior parte das estações não está configurada para a remoção de sais dissolvidos e, naquelas dotadas de sistema de filtração por osmose reversa, há a produção de resíduos com elevada salinidade que, somada aos custos de operação e manutenção, tornam seu uso pouco atraente (LEVERENZ; TCHOBANOGLOUS; ASANO, 2011; GHERNAOUT; ELBOUGHDIRI; ALGHAMDI, 2019; LÓPEZ-RUIZ et al., 2021).

Embora os tratamentos disponíveis apresentem uma boa eficiência ao que são propostos, remoção da carga orgânica e remoção da carga de nutrientes, uma série de outros contaminantes vem se mostrando persistentes e resistentes aos métodos tradicionais de tratamento de esgotos (TRAN; REINHARD; GIN, 2018). A detecção destes contaminantes, até então ignorados, só foi possível devido ao avanço da química analítica e da instrumentação disponível, que tornou cada vez mais baixos os limites de detecção e quantificação mensuráveis (ROUT et al., 2021).

2.3. CONTAMINANTES EMERGENTES

O termo “contaminantes emergentes” se refere a uma classe de micropoluentes, de origem majoritariamente sintética, cujos efeitos à saúde e ao ambiente ainda não são conhecidos em sua totalidade e cuja regulação quanto a sua presença em corpos hídricos e águas residuais não é contemplada por legislação alguma (NAIDU et al., 2016; TAHERAN et al., 2018). Os contaminantes emergentes estão presentes na rotina diária do ser humano, como por exemplo na composição de medicamentos, produtos de higiene pessoal (PHP), como aditivos alimentares, aditivos industriais, pesticidas, retardadores de chamas, surfactantes, subprodutos de processos industriais e tratamentos de água e esgoto, interferentes endócrinos (principalmente hormônios), nanopartículas e proteínas com estrutura comprometida (príons) (NAIDU et al., 2016).

Os primeiros estudos que reportam a presença destes contaminantes em ambientes aquáticos datam de meados da década de 1970 e, desde então, têm apresentado cada vez mais destaque, sendo encontrados contaminantes em águas superficiais, subterrâneas e residuárias em baixíssimas concentrações ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

¹), podendo também estar presentes no solo, sedimentos e sólidos suspensos (DE SOUSA, 2015; TAHERAN et al., 2018).

Algumas das principais características deste tipo de contaminante é a ausência de fontes naturais e um aporte contínuo em decorrência de atividades antrópicas, que contribuem na manutenção da presença destes contaminantes no ambiente, resultando num comportamento de pseudo-persistência no ambiente. Além disso, devido a maior parte desta classe de contaminantes apresentar elevada estabilidade e baixo potencial para biodegradação, as estações de tratamento de esgotos passam a atuar como fontes pontuais de emissão em virtude do efeito da acumulação e não degradação (DE SOUSA, 2015; GROSSELI, 2016).

Dado estas características, estas substâncias se mostram bastante impactantes para os ecossistemas aquáticos e para a saúde pública. Um dos efeitos mais notáveis, por exemplo, é o caso da feminização de peixes em decorrência da elevação na concentração de hormônios estrogênicos (SCHLENK, 2008; YAN et al., 2012; DONG et al., 2014; NORRIS; BOLDEN; VAJDA, 2018) e outros interferentes endócrinos em corpos hídricos, levando a alterações no ciclo de reprodução das espécies e no comportamento de toda a cadeia trófica, ou seja, nos processos de sucessão biológica. Da mesma maneira, o aumento na concentração de príons pode apresentar um risco de aumento no número de casos de doenças que afetam o sistema nervoso central, uma vez que este tipo de partícula é facilmente assimilada pelo organismo e apresenta um perfil de forte persistência, sendo resistente inclusive a alguns procedimentos de desinfecção (LIBERSKI; IRONSIDE, 2015; MERCER et al., 2018).

No contexto atual de possível escassez de recursos hídricos, é necessário que se preze pela manutenção da qualidade dos recursos disponíveis (KIM et al., 2018). Uma das estratégias para isto é o investimento em infraestruturas de tratamento de águas residuais que reduzam o aporte de contaminantes nos corpos hídricos receptores ou ainda atuem na produção de águas de reuso de alta qualidade. Desta forma é de grande interesse estudar o comportamento dos contaminantes emergentes em esgoto e a sua remoção pelos processos disponíveis atualmente, como fotodegradação, processos de adsorção em materiais porosos, filtração em membrana e processos oxidativos avançados (POA) (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017; KIM et al., 2018).

2.4. TRATAMENTOS COMPLEMENTARES PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUA E ESGOTO SANITÁRIO

Dada a preocupação com o destino dos contaminantes emergentes nos sistemas naturais e a atuação das ETE como estruturas concentradoras e fontes poluidoras pontuais, uma série de novas abordagens tem sido empregadas no tratamento de esgotos visando a diminuição do impacto da emissão destes contaminantes nos corpos hídricos receptores bem como a melhoria geral da qualidade das águas. A TABELA 2.1 apresenta um levantamento realizado por KIM *et al.* (2018) acerca da eficiência de remoção de algumas classes de contaminantes emergentes frente a diversos processos de tratamento de água e efluentes.

TABELA 2.1. Eficiência de remoção de fármacos em função do tratamento aplicado.

Classe de fármaco	Tratamento				
	Clássico	UF	CA	UV	POA
Antimicrobianos	A - E	P - R	R - B	R - B	B - E
Antidepressivos	A - E	P - R	B - E	R - B	B - E
Anti-inflamatórios	E	P - R	E	E	E
Reguladores lipídicos	R	P - R	E	R - B	B - E
Controle psiquiátrico	A - E	P - R	B - E	R - B	B - E

UF: Ultra filtração; CA: Carvão ativado; UV: radiação ultravioleta; POA: processos oxidativos avançados
 E: excelente (>90%); A: alta (70-90%); R: regular (40-70%); B: baixa (20-40%); P: péssima (<20%).
 Fonte: traduzido e adaptado de Kim *et al* (2018).

A seguir, são exploradas algumas das tecnologias, dentre as citadas, para a remoção de contaminantes emergentes no tratamento de água e esgotos.

2.4.1. Membranas filtrantes e biorreatores de membranas

As membranas filtrantes atualmente disponíveis e empregadas para o tratamento de água e esgotos podem ser divididas em quatro tipos: osmose forçada (OF), osmose reversa (OR), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e microfiltração (MF) (KIM *et al.*, 2018); e tem apresentado certo sucesso na remoção de contaminantes emergentes nestas duas matrizes, além de oferecem um excelente desempenho na diminuição da carga de nutrientes (BARBOSA *et al.*, 2016).

As membranas de osmose apresentam um mesmo princípio de funcionamento, que é o da separação da mistura de solvente e soluto por uma membrana semipermeável e sob a ação de um gradiente de pressão osmótica. No processo de OF, este gradiente de pressão é gerado utilizando uma solução extratora com elevada concentração de um sal (removível facilmente pelo aumento da temperatura, por exemplo) em relação a solução de entrada, induzindo a permeação da água na solução de entrada pela membrana, gerando um fluxo de água para a solução extratora (KIM et al., 2018).

Em contrapartida, o sistema de OR emprega pressão hidráulica para forçar a permeação da água pela membrana, contrariando o fluxo osmótico natural, o que acarreta em maiores custos com energia, mas que garante uma maior eficiência na remoção de contaminantes tanto orgânicos quanto inorgânicos (NUR et al., 2018). É, sem sombra de dúvidas, o sistema mais eficiente para a remoção de contaminantes em água, com capacidade para retenção de pequenas moléculas e íons como nitrato, fosfato, Ca^{2+} e Mg^{2+} e uma grande capacidade de retenção de contaminantes emergentes (acima de 90% de remoção para a maioria das espécies) (PAGOTTO et al., 2014; IORHEMEN et al., 2018; KIM et al., 2018; NUR et al., 2018).

A filtração em membranas de UF são particularmente comuns nas etapas finais do tratamento de esgotos, com capacidade para remoção de partículas de tamanho acima de 10 nm. As membranas de ultrafiltração também são bastante empregadas no tratamento de água e como tratamento preliminar ao processo de OR, para reduzir os danos ao sistema de osmose. Este sistema é bastante eficiente na remoção de matéria orgânica, possibilitando elevada eficiência de remoção da carga orgânica afluyente, mas, entretanto, possui um baixo desempenho para a remoção de contaminantes emergentes, para o qual sua eficiência varia de 35 a 100 % segundo a literatura (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017; IORHEMEN et al., 2018; KIM et al., 2018). Já as membranas de nanofiltração possuem tamanho médio de poros que variam entre 1 e 10 nm, apresentando considerável eficiência na remoção da maior parte dos contaminantes emergentes reportados na literatura, com alguns resultados comparáveis àqueles observados para os processos de filtração por OF e OR.

Uma tendência que vem sendo explorada para aumentar a eficiência de remoção de contaminantes e reduzir os custos de operação das estações de tratamento de esgotos é a submersão das membranas filtrantes em biorreatores aeróbios e anaeróbios (IORHEMEN et al., 2018; MORROW et al., 2018). Um

levantamento realizado por Khan *et al.*, 2018, mostra que, em relação ao tratamento clássico por lodos ativados, a utilização dos biorreatores com membranas resultam num aumento significativo na remoção de matéria orgânica e na retenção de alguns contaminantes orgânicos persistentes. O sistema MBR também tem se mostrado promissor para a remoção concomitante da matéria orgânica e de nutrientes em um mesmo processo, gerando subprodutos como a estruvita, passível de utilização como fonte alternativa de fosfato para fins de fertilização de solos e nutrição de plantas (IORHEMEN *et al.*, 2018; NUR *et al.*, 2018).

2.4.2. Carvão ativado e carvão ativado biológico

O carvão ativado tem sido amplamente empregado como substrato para a adsorção de compostos orgânicos e espécies reativas de cloro, sendo uma das suas principais qualidades a extensa área superficial e uma considerável vida útil até a saturação dos sítios de adsorção. Em geral, a remoção de compostos orgânicos da coluna d'água para a matriz carbonácea tende a ser superior a 90% em função da elevada hidrofobicidade destes compostos, mas as eficiências de remoção podem variar em função da origem do material empregado na produção do CA, da sua granulometria, da sua porosidade e conseqüentemente do método de produção que irão influir na finidade dos compostos pela matriz carbonácea (RODRIGUEZ-NARVAEZ *et al.*, 2017; ROUT *et al.*, 2021). Rout ainda aponta que as maiores eficiências de remoção para CE's ocorrem em matrizes carbonáceas mesoporosas, isto é, com tamanhos de poro entre 2 e 50 nm.

Outros fatores que irão influenciar são as propriedades dos compostos candidatos à adsorção (pK_a , K_{ow} , solubilidade etc.) e as características em meio aquoso. Em sistemas de tratamento de esgoto, a quantidade de MOD também irá exercer papel fundamental na eficiência de adsorção dos contaminantes na matriz carbonácea, de modo que, segundo Siegrist *et al.* (2019), para cada unidade de massa de COD presente no efluente, seria necessário o uso de 1,5 a 3 vezes esta massa de CA. Além da sua elevada eficiência de remoção, a adsorção em leito de CA, assim como a filtração por membranas, tem a vantagem de não gerar subprodutos oriundos de reações de degradação (ROUT *et al.*, 2021).

O emprego de CA consiste na disposição do material em uma de suas formas, pulverizado e em grânulos, que irão atuar de maneira mais específica para determinados tipos de contaminantes. O CA em pó, por exemplo, apresenta uma maior eficiência na remoção de compostos inorgânicos e de origem industrial, enquanto que o CA granular normalmente tem maior afinidade por compostos naturais, favorecendo a adsorção de moléculas orgânicas (KHAN et al., 2020). Ainda segundo Khan, uma das grandes desvantagens do carvão ativado permanece sendo o seu custo, principalmente no uso do CA pulverizado, que dificilmente pode ser reaproveitado após o uso.

Em contrapartida, uma nova vertente na obtenção de matrizes carbonáceas é a produção dos biocarvões (*biochar*) em substituição ao carvão de origem mineral. A principal vantagem desta iniciativa é o aproveitamento de uma grande variedade de subprodutos da indústria agrícola, na forma de biomassa, para a produção de carvões por meio de pirólise. Além do diferencial econômico, os *biochars* ainda podem apresentar, de acordo com a sua origem, a funcionalização natural da sua superfície rica em lignina, o que pode facilitar a adsorção de compostos específicos, em especial biomoléculas (NOVOTNY et al., 2015; OTHMANI et al., 2021).

O carvão ativado biológico atua de duas maneiras: inicialmente como adsorvente da matéria orgânica e, concomitantemente, como suporte para o estabelecimento de colônias de microrganismos que irão atuar na decomposição desta matéria orgânica. Uma das características limitantes da filtração em filtros de carvão ativado é a sua rápida saturação adsorptiva, que acarreta num maior custo de manutenção, além disso, ocorre a necessidade da remoção da matéria orgânica acumulada e limpeza profunda dos filtros (WESTPHALEN; CORÇÃO; BENETTI, 2016).

Em contrapartida, a matriz do carvão ativado aliada a adsorção da matéria orgânica propicia um ambiente favorável ao crescimento de populações microbianas que podem atuar na decomposição da matéria orgânica (VAN DER HOEK; HOFMAN; GRAVELAND, 1999). Ademais, foi verificado que, mesmo com a saturação dos grânulos, a concentração de matéria orgânica tende a continuar diminuindo, isto porque a população microbiana passa a constituir um biofilme na superfície da matriz carbonácea, que atua com efeito adsorvente ao mesmo passo

que os microrganismos consomem a matéria orgânica adsorvida (WESTPHALEN; CORÇÃO; BENETTI, 2016; SBARDELLA et al., 2018).

2.4.3. Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados são, classicamente, todos aqueles em que se faz o emprego de radicais hidroxila e peroxila na degradação ou derivatização de substratos, diferindo apenas quanto ao método empregado na geração destes radicais (GUIMARÃES, 2013; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; SAHARAN et al., 2014) e, ainda, podendo ser combinados com o intuito de aumentar sua eficiência por efeitos de cumulação ou sinergismo (MIKLOS et al., 2018). Os métodos atualmente empregados e/ou em desenvolvimento para a geração de espécies oxidantes são: fotólise do peróxido de hidrogênio, ozonização, fotocatalise heterogênea, Fenton, foto-Fenton, sonólise, oxidação eletroquímica e radiação (DEWIL et al., 2017; MIKLOS et al., 2018).

A geração de espécies oxidantes por fotólise se dá por meio da cisão homolítica das espécies, promovida pela irradiação de luz na região do ultravioleta (MELO et al., 2009). No caso do peróxido de hidrogênio, esta reação ocorre com rendimento quântico quase máximo, segundo a EQUAÇÃO 2.1 abaixo.



As fontes de radiação UV são geralmente lâmpadas de mercúrio, que emitem em 254 nm. Em contrapartida a absorção máxima de radiação pelo peróxido de hidrogênio ocorre em 220 nm, sendo necessário, para uma maior eficiência do processo, o emprego de uma carga maior do agente oxidante ou, como alternativa, a utilização de lâmpadas contendo xenônio, que compreendem a região de máxima absorção do peróxido de hidrogênio (MELO et al., 2009). Além de propiciar a formação de radicais hidroxila, a luz UV ainda pode fornecer radiação suficiente para a promoção da fotodegradação direta de algumas moléculas, como é o caso de alguns fármacos, sendo também um poderoso agente de desinfecção em virtude do potencial de penetração no meio celular.

Um outro meio bastante explorado para a oxidação direta e para a geração de radicais hidroxila, e que também apresenta um grande potencial de desinfecção, dado seu poder oxidante, é o ozônio. O processo direto envolve o ataque

eletrofílico da espécie ao substrato orgânico em regiões da molécula que apresentam elevada densidade de carga como átomos eletronegativos e insaturações (MELO et al., 2009; PETROVIC; RADJENOVIC; BARCELO, 2011). Já para a produção de radicais, o ozônio pode ser inserido em meio alcalino ou irradiado com luz na região do ultravioleta ou, ainda, em meio contendo peróxido de hidrogênio. Quando combinadas estas três condições, a geração de radicais é bastante favorecida aumentando bastante as taxas de oxidação, embora os produtos intermediários da degradação tenham se mostrado persistentes (MELO et al., 2009).

O processo de Fenton consiste na geração de radicais hidroxila pela decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de ferro (II) em meio ácido, promovendo a ocorrência dos radicais ao custo da oxidação do ferro (II) a ferro (III) na forma de oxi-hidróxidos hidratados de ferro. Estas espécies de ferro (III) podem interagir com radiação luminosa na região do UV favorecendo a transferência de elétrons dos ligantes para o centro metálico, promovendo a redução do ferro (III) a ferro (II) e a liberação de radicais hidroxila, o que é conhecido como processo foto-Fenton (MELO et al., 2009; MIKLOS et al., 2018). Estes dois processos são representados pelas EQUAÇÕES 2.2 E 2.3, a seguir.



A fotocatalise heterogênea (TiO_2), a sonólise e a utilização de radiação são processos que ainda vem sendo estudados. O primeiro tem como fundamento a formação de radicais hidroxila pela transferência de elétrons que ocorre nos defeitos (buracos) da rede cristalina do dióxido de titânio, enquanto as demais técnicas consistem na transferência de energia (mecânica, eletromagnética e radioativa) para promover a cisão homolítica da molécula de peróxido (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; MIKLOS et al., 2018).

Embora os a produção de radicais hidroxila ainda sejam o principal meio de promoção para os POA, já há uma série de alternativas para a oxidação química de contaminantes orgânicos pela geração de outros radicais, igualmente atrativos pelo seu elevado poder oxidante. Uma espécie que tem se destacado na comunidade científica é o radical sulfato ($\text{SO}_4^{2\cdot-}$), produzido a partir da ativação de persulfatos por

via fotocatalítica, como ocorre na produção de radicais hidroxila pela decomposição de peróxido de hidrogênio, ou por via catalítica heterogênea promovida por sítios metálicos de cobre, cobalto, rutênio ou manganês, dentre outros (DENG; ZHAO, 2015; GHIME; GHOSH, 2020). Neste caso, a ativação do persulfato é uma etapa que deve receber bastante atenção, uma vez que a ativação fotocatalítica leva a uma menor eficiência na geração de radicais quando comparada a ativação por via catalítica heterogênea, no entanto, os suportes metálicos empregados também devem ser escolhidos com cautela, pois pode haver a geração de espécies nocivas decorrentes da migração de íons metálicos para a fase aquosa, no caso de catalisadores de cobre e cobalto (GAO et al., 2019; HUANG; ZHANG, 2019). Huang e Zhang (2019) ainda sugerem que o Manganês como suporte ideal para a produção de radicais sulfato pela eficiência de conversão aliada ao menor custo, quando comparado aos catalisadores de rutênio, e maior segurança, quando comparados aos catalisadores de cobre e cobalto.

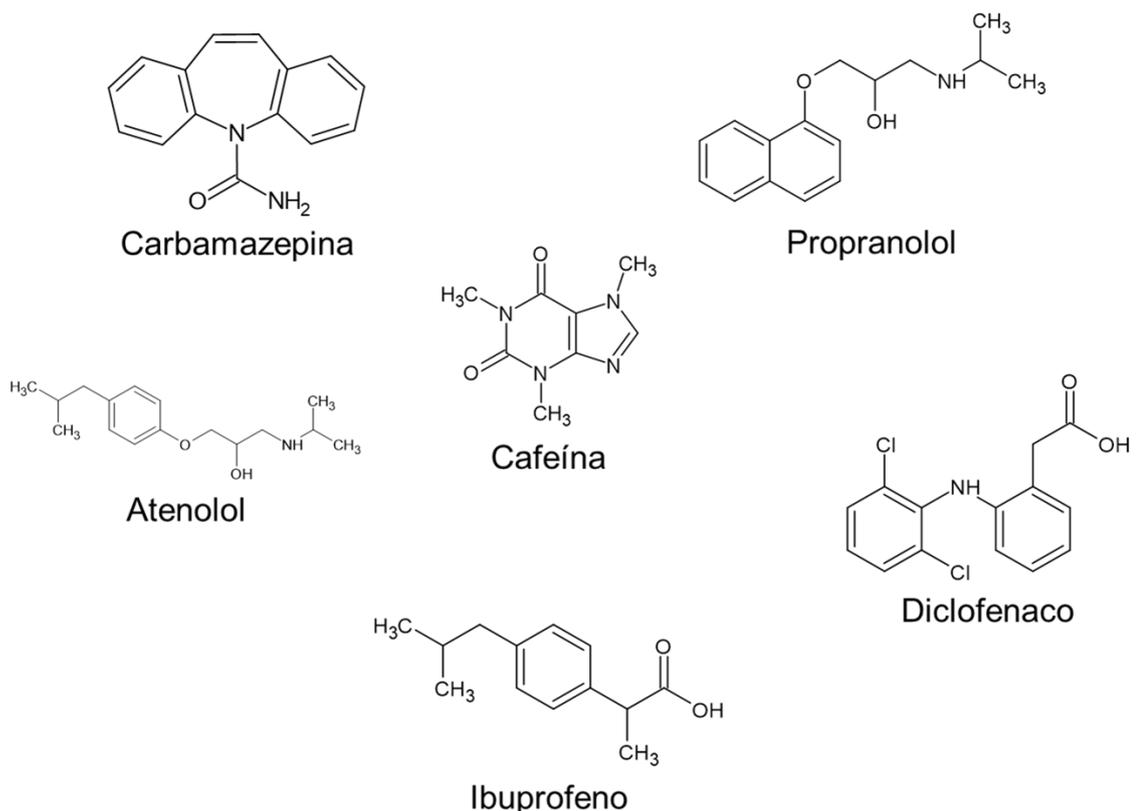
Ainda podem ser citadas as espécies reativas de cloro formadas pela irradiação de luz UV na presença de Cl_2 , gerando radicais Cl^\cdot e Cl_2^\cdot , que, apesar de apresentar elevado poder oxidante, atuam seletivamente em compostos que apresentam sítios ricos em elétrons, diferentemente do que ocorre com o ataque por radicais hidroxila (MIKLOS et al., 2018). Uma preocupação é a posterior oxidação das espécies cloradas por radicais OH^\cdot , levando a formação de espécies reativas de cloro capazes de reagir com a matéria orgânica e produzir compostos halogenados como subprodutos da oxidação.

Assim, apesar de terem uma comprovada eficiência na degradação de contaminantes emergentes, uma discussão que tem se tornado mais presente quanto ao uso de POA é a geração de intermediários da degradação que venham a ser mais impactantes que suas moléculas precursoras (MELO et al., 2009; MIKLOS et al., 2018). Em geral, a formação destes produtos pode ser verificada avaliando-se os teores de carbono orgânico presente na amostra (já que a degradação pode não levar a remoção do efluente na forma de CO_2 ou algum substrato biodegradável/lábil) e podem ser identificados por técnicas cromatográficas.

2.5. COMPOSTOS DE INTERESSE E PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO GERADOS POR POA

Neste estudo foi considerado um conjunto de cinco fármacos, atenolol (β -bloqueador), carbamazepina (antiepilético), diclofenaco (anti-inflamatório), ibuprofeno (anti-inflamatório) e propranolol (β -bloqueador) e um estimulante, a cafeína. Este grupo de fármacos foi selecionado em função do seu perfil de consumo (BRASIL, 2019a; BRASIL; SCMED., 2021), sendo alguns distribuídos gratuitamente na rede de saúde, e pela sua ocorrência em ETE, sendo a carbamazepina e o diclofenaco bastante resistentes ao tratamento clássico de esgoto (TRAN; REINHARD; GIN, 2018). As estruturas dos compostos estudados estão ilustradas na FIGURA 2.1 e algumas de suas propriedades estão descritas na TABELA 2.1.

FIGURA 2.1. Estruturas dos compostos de interesse.



O atenolol (ATL) é um fármaco amplamente empregado para o controle dos sintomas de hipertensão e que figura entre os medicamentos essenciais da rede pública de atendimento à saúde no Brasil (BRASIL, 2019a). Em sua forma sólida, o ATL se apresenta na forma de um pó cristalino de cor branca, com elevada

solubilidade em solventes orgânicos práticos, como etanol e metanol, moderada solubilidade em água e baixa solubilidade em acetonitrila, absorvendo moderadamente radiação na região do UV, com bandas de absorção em 275 e 282 nm (BRASIL, 2019b). A conversão do ATL em metabolitos pelo organismo humano é relativamente baixa, sendo 50% da dose ingerida eliminada na forma não metabolizada, o que possibilita um maior aporte deste contaminante em ETE. Em contrapartida, seja por mecanismos de biodegradação, sorção ou fotólise (em sistemas abertos), há uma elevada remoção de ATL por sistemas clássicos de tratamento, em geral superior a 90% (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009; GROSSELI, 2016).

A cafeína (CAF), empregada como aditivo na indústria alimentícia e em formulações de medicamentos, está presente em uma grande variedade de produtos, sendo uma das substâncias mais consumidas na atualidade. Na sua forma sólida, a cafeína se apresenta como um pó cristalino incolor com moderada solubilidade em água e etanol e que se funde a 235 °C (BRASIL, 2019b). Em consequência do seu padrão de consumo, a cafeína e seus derivados são encontrados em grandes concentrações nos afluentes das ETE, mas que apresentam elevada remoção (>90% por processos de biodegradação e sorção na biomassa), durante o tratamento clássico, sendo resistente a processos fotolíticos (GROSSELI, 2016; WANG; RODDICK; FAN, 2017; MORAES, 2019; MERCK, 2021). Dadas estas características, a cafeína é, ainda hoje, uma molécula de grande relevância para o monitoramento ambiental, empregada como um marcador da ocorrência de contaminação em corpos hídricos pela emissão de esgoto doméstico não tratado (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011; DE SOUSA et al., 2018b).

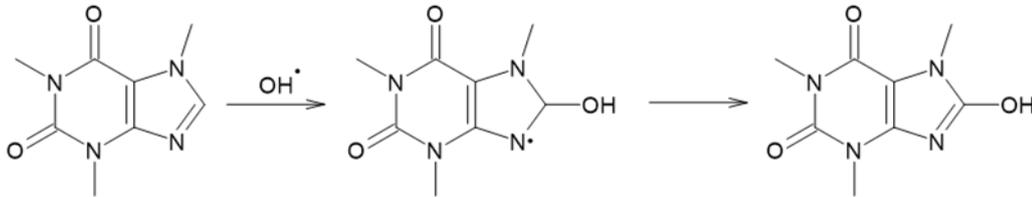
TABELA 2.2. Características dos compostos de interesse.

<i>Composto</i>	<i>pKa</i>	<i>log K_{ow}</i>	<i>S_(água) /mg·L⁻¹</i>	<i>Característica</i>
Carbamazepina	7,0	2,46	16,8	neutro
Propranolol	9,4	3,48	61,7	básico
Atenolol	9,6	0,16	13.300	básico
Cafeína	10,4	-0,07	21.600	básico
Diclofenaco	4,2	4,51	2,37	ácido
Ibuprofeno	4,9	3,97	21,0	ácido

Fonte: Extraído e adaptado de De Sousa (2015)

O principal produto da oxidação de CAF por fotoperoxidação decorre da inserção de um grupo hidroxila no carbono menos substituído do anel imidazólico, como proposto por Telo e Vieira (1997) e ilustrado na FIGURA 2.2.

FIGURA 2.2. Rota da reação de degradação da cafeína promovida por radicais hidroxila.



Fonte: Telo e Vieira (1997).

A carbamazepina (CBZ) é um dos compostos com maior recalcitrância dentre aqueles encontrados em estações de tratamento de esgotos, sua presença é caracterizada tanto pela resistência ao tratamento clássico como também pela conversão dos seus metabólitos à CBZ por reações de redução em meio anaeróbio e pela clivagem de derivados glicoronídeos associados a molécula de CBZ (ZHANG; GEISSEN; GAL, 2008; GROSSELI, 2016; SHREFFLER; ZUNIGA, 2018). As suas elevadas concentrações em ETE (até cerca de $3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, desconsiderando seus metabólitos) pode ser justificada principalmente por se tratar de um medicamento de uso contínuo essencial no tratamento dos sintomas de epilepsia, sendo, no Brasil, distribuído gratuitamente na rede pública de saúde mediante prescrição (ZHANG; GEISSEN; GAL, 2008; BRASIL, 2019a). Na sua forma comercial, a carbamazepina é vendida como um pó cristalino branco polimorfo, com ponto de fusão próximo a $190 \text{ }^\circ\text{C}$, praticamente insolúvel em água e solúvel em metanol e acetona (BRASIL, 2019b). O caráter hidrofóbico da CBZ é o principal responsável pelo sucesso na remoção deste fármaco por adsorção em materiais porosos, como CA e minerais da classe das zeólitas, sendo a migração do composto, da coluna d'água para a matriz sólida, bastante favorecida (DE SOUSA et al., 2018a; SANCHO et al., 2019; ROUT et al., 2021).

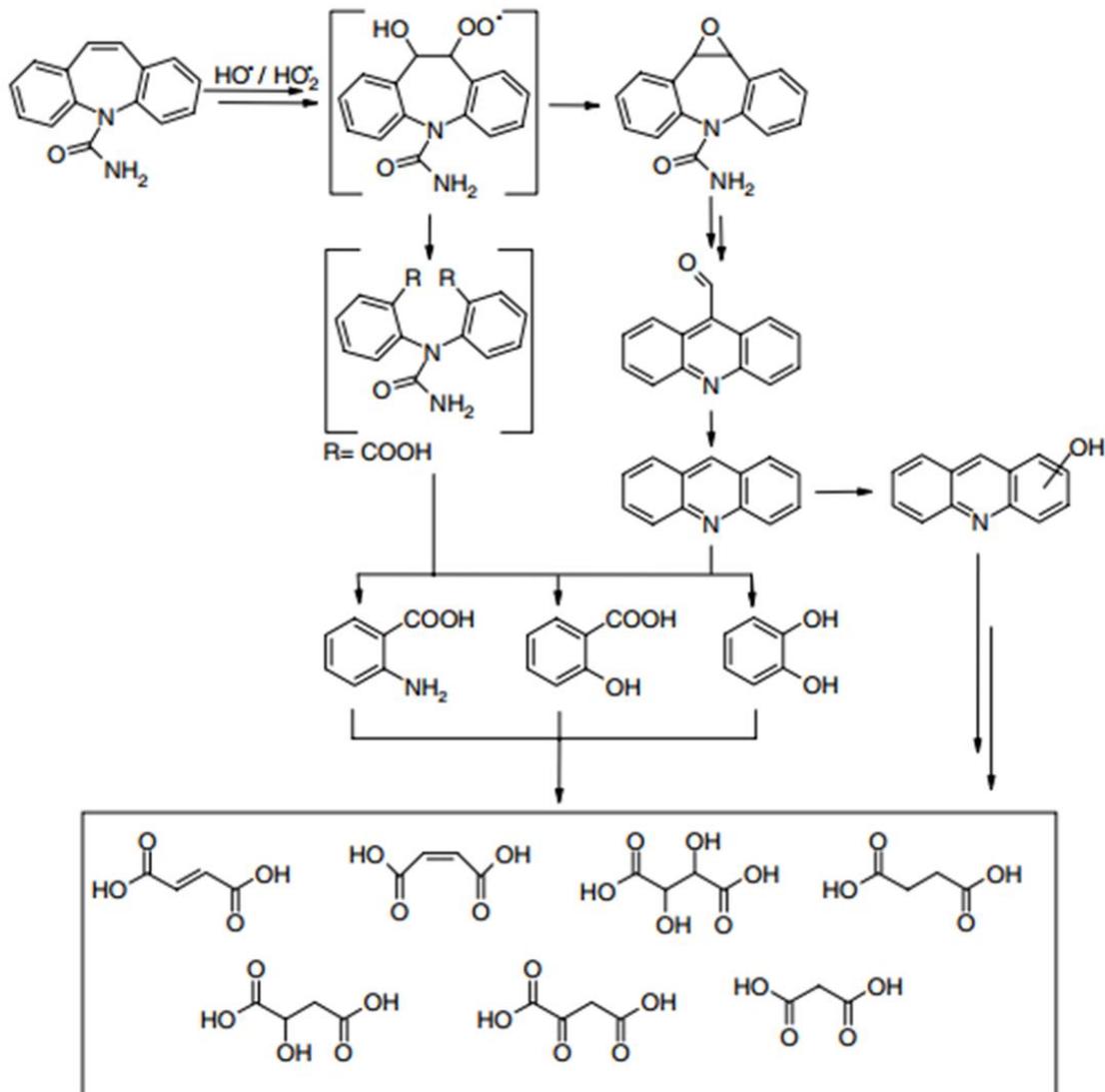
Alguns dos possíveis produtos formados por POA aplicados a molécula de CBZ são indicados na FIGURA 2.3, quais as estruturas foram propostas por Vogna *et al.* (2004) e indicam que a oxidação da CBZ por este processo pode levar a formação de produtos com maior potencial de toxicidade, como é o caso a acridina e seus derivados (FERGUSON; DENNY, 1991; ROUT et al., 2021). O anel central da molécula apresenta maior suscetibilidade a ataques eletrofílicos eu função da

estabilidade proporcionada pela presença de elétrons π deslocalizados, de modo que o primeiro passo para a conversão é a hidroxilação dos átomos de carbono na instauração do anel central, o que também ocorre por via metabólica na formação da 10,11-dihidro-10,11-dihidroxi-carbamazepina (VOGNA et al., 2004; GOLAN-ROZEN et al., 2015; ALHARBI et al., 2017).

O diclofenaco (DIC) é comumente encontrado na forma de seus sais de sódio ou potássio, que apresentam solubilidade em água muito maior que a molécula de diclofenaco na sua forma original. O diclofenaco sódico se apresenta na forma de um pó cristalino higroscópico, de coloração branca e que funde em torno de 285 °C. Um dos principais diferenciais do diclofenaco, em comparação às outras moléculas, é a sua fotolabilidade frente a absorção de radiação na região do UV, que promove a quebra da molécula por meio do rearranjo das suas ligações. Isto faz com que o diclofenaco geralmente apresente uma maior remoção em ETE aeróbias devido aos grandes espelhos d'água característicos deste modelo de estação, levando a taxas de remoção da ordem de 70%. Já em ETE anaeróbias, em que é comum o uso de reatores fechados ou profundos, a ausência de luz dificulta a decomposição fotolítica do diclofenaco, levando a índices de remoção abaixo não superiores a 30% (ZHANG; GEISSEN; GAL, 2008; SALGADO et al., 2013; GROSSELI, 2016; MORAES, 2019). O DIC também tem seu consumo bastante difundido e faz parte do grupo de medicamentos essenciais distribuídos pelo SUS (BRASIL, 2019b).

O ibuprofeno, no estado sólido, é encontrado na forma de um pó cristalino de coloração branca e com ponto de fusão entre 75 e 78 °C. É pouquíssimo solúvel em água e bastante solúvel em metanol, etanol e álcalis. Apresenta duas bandas de absorção características na região do UV, uma em 264 e outra em 273 nm, sendo também passível de degradação por via fotolítica (LUO et al., 2018; BRASIL, 2019b). Grande parte dos medicamentos com ibuprofeno em sua formulação, majoritariamente analgésicos, são comercializados sem a necessidade de prescrição médica, o que impulsiona bastante o seu consumo. Em ETE aeróbias e anaeróbias há uma grande remoção da quantidade de ibuprofeno, o que sugere que as principais vias de degradação quando submetido ao tratamento clássico são a biodegradação e a adsorção no lodo, sendo a contribuição dos processos fotolíticos negligenciável (QUINTANA; WEISS; REEMTSMA, 2005; DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011).

FIGURA 2.3. Rota da reação de degradação da carbamazepina promovida por radicais hidroxila.

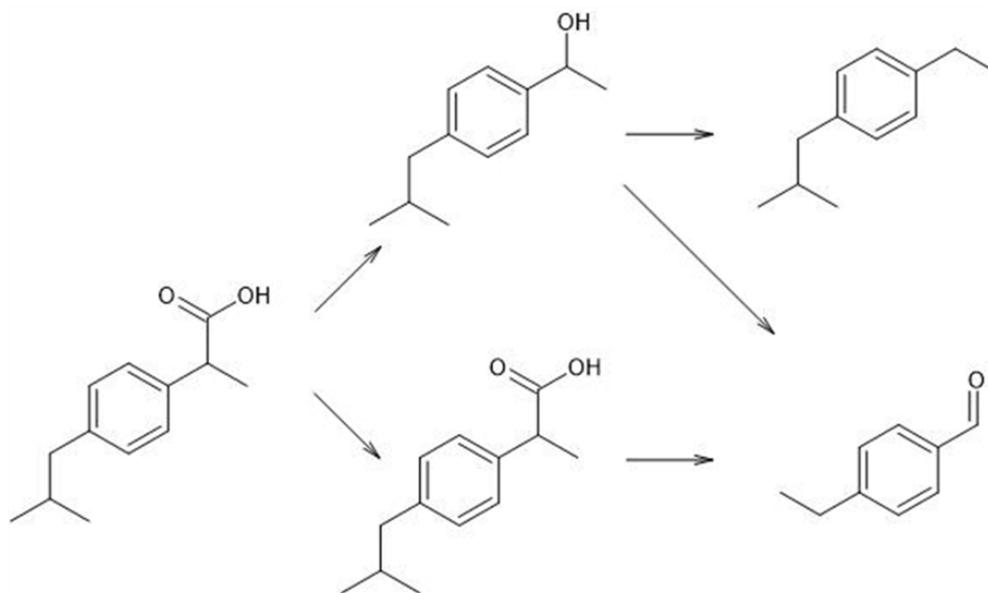


Fonte: Extraído de Vogna *et al.* (2004).

As rotas de fotodegradação do IBU propostas por Jacobs *et al.* (2011) e representadas na FIGURA 2.4 mostram que o passo inicial comum é a absorção de energia pelo grupo carboxila seguida pela perda de CO_2 , podendo ser procedida de uma hidroxilação, hipótese corroborada por Luo *et al.* (2018). Considerando dados de HPLC acoplado com HRMS (espectrometria de massa de alta resolução), Da Silva *et al.* (2014), propuseram que a fotodegradação de IBU levaria a quebra dos subprodutos formados em diversas moléculas menores, sendo a parcela de ibuprofeno completamente mineralizada por processo fotolítico negligenciável. Neste mesmo trabalho, Da Silva, ainda estimou o tempo de meia vida do ibuprofeno para o processo de fotólise em cerca de 18 min.

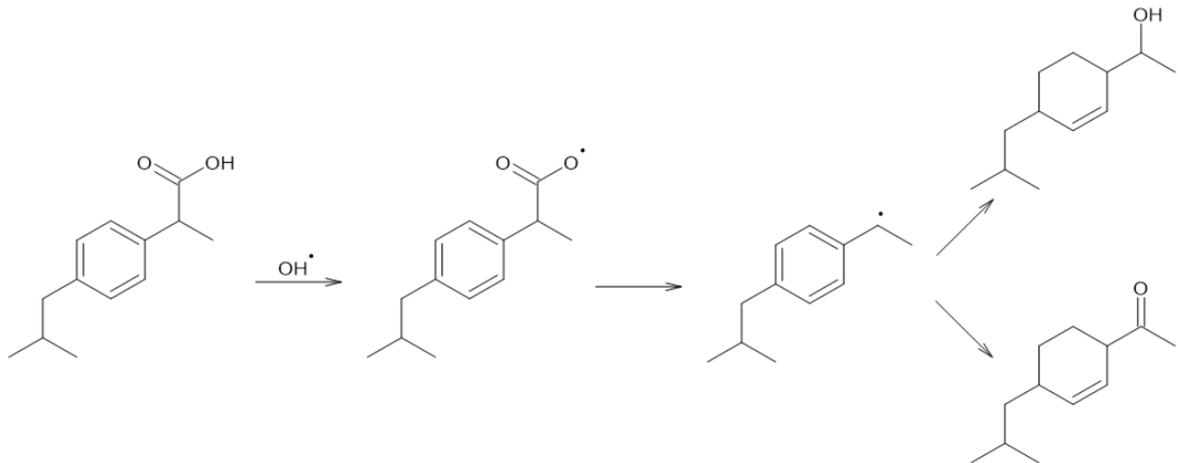
Em condições brandas, como em sistemas naturais, os radicais hidroxila promovem a decomposição da molécula de ibuprofeno com a liberação de CO_2 e posterior oxidação por oxigênio (JACOBS et al., 2011), como ilustrado na FIGURA 2.5. Em condições mais agressivas, no entanto, a oxidação do ibuprofeno por radicais hidroxila não se mostra tão seletiva, levando a formação de diversos produtos de degradação resultantes da substituição de átomos de hidrogênio ao longo da cadeia por grupos OH (PENG et al., 2017; WANG et al., 2021). É esperado, justificadamente pelas condições de reação, que esse comportamento seja observado também para outros compostos, fazendo-se necessário o questionamento quanto ao comportamento e características destas novas moléculas.

FIGURA 2.4. Rotas propostas para fotodecomposição do ibuprofeno.



Fonte: Adaptado de LUO et al. (2018).

FIGURA 2.5. Rota da reação de degradação do ibuprofeno promovida por radicais hidroxila em sistemas naturais.



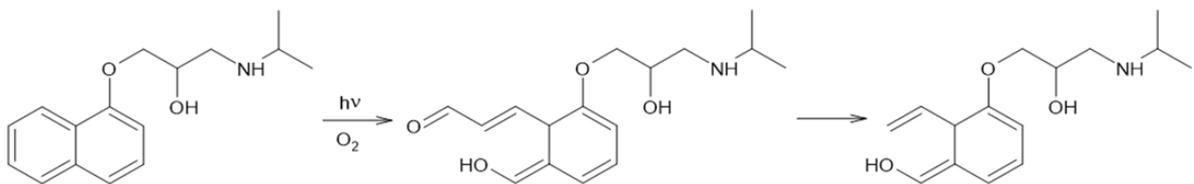
Fonte: Adaptado de Jacobs *et al.* (2011).

O propranolol (PRP), usualmente encontrado na forma de cloridrato, é um pó cristalino de coloração branca com ponto de fusão próximo de 164 °C e que apresenta solubilidade em água e etanol. Na sua forma não iônica é pouco solúvel em água, mas é bastante solúvel em metanol (BRASIL, 2019b). Diferentemente do que ocorre para outros β -bloqueadores, como o ATL e o metoprolol (MTP), o PRP apresenta maior persistência frente ao tratamento biológico nas ETE clássicas e maior suscetibilidade à decomposição fotolítica direta, devido a intensa absorção de radiação UV pelas ligações π do anel naftalênico, e indireta, possibilitada pela transferência de energia da MOD no estado tripleto para o grupo amina presente em sua estrutura (LIU; WILLIAMS, 2007; CHEN *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2019). O propranolol é outro medicamento inserido no grupo de medicamentos essenciais para distribuição pelo SUS (BRASIL, 2019a), podendo ser adquirido também em farmácias a um baixo custo e sem a necessidade de prescrição médica, o que sugere um elevado consumo e justifica as concentrações encontradas em ETE, considerando a elevada taxa de metabolização do fármaco pelo organismo (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009). É muito provável que, assim como para os demais fármacos com elevado \log de K_{ow} , o PRP tenha a sua migração da coluna d'água para o lodo facilitada, o que sugere que um dos principais mecanismos de remoção seja a adsorção (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011; SBARDELLA *et al.*, 2018).

A remoção observada para o propranolol por fotólise pode ser associada a presença de anel naftalênico rico em ligações π que promovem a absorção de

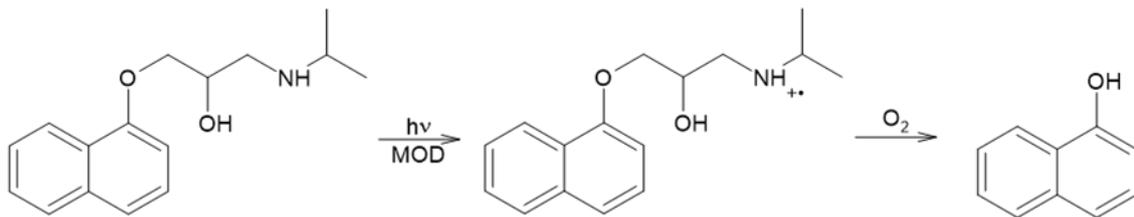
energia na região do UV, levando à abertura do anel na presença de oxigênio, conforme proposto por Liu e Williams (2007) e ilustrado na FIGURA 2.6. Uma outra hipótese, mostrada na FIGURA 2.7, seria a transferência de energia, a partir de outra molécula, para o átomo de nitrogênio, promovendo um rearranjo e consequente rompimento da cadeia com a formação de α -naftol, o que é suportado pela ideia de que, em sistemas com presença de MOD, esta atua como um fotossensibilizador, promovendo a geração de espécies radiculares (CHEN et al., 2009).

FIGURA 2.6. Rota de fotodecomposição do propranolol, via abertura do anel naftalênico, na presença de oxigênio.



Fonte: Adaptado de LIU e WILLIAMS (2007).

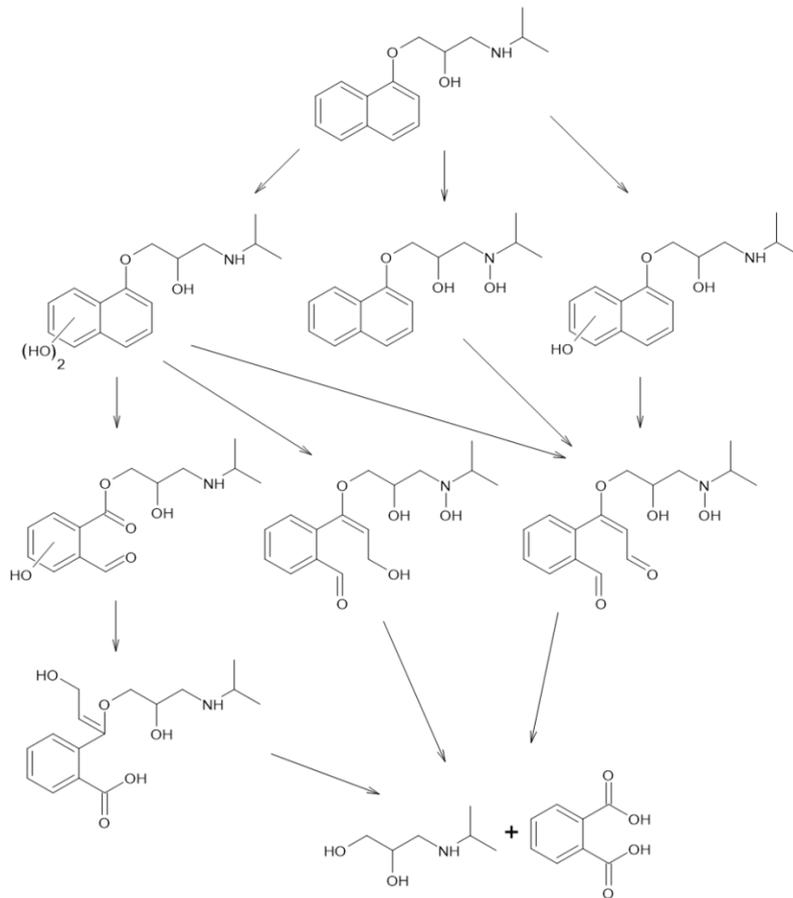
FIGURA 2.7. Rota de fotodecomposição do propranolol na presença de MO.



Fonte: Adaptado de CHEN *et al.* (2009).

Embora a degradação por via fotolítica direta do propranolol possa ocorrer, Yang *et al.* (2019) sugerem que, durante o processo de fotoperoxidação a contribuição dos processos fotolíticos pouco contribuem para a degradação do PRP, sendo a remoção associada ao ataque dos radicais hidroxila ao anel naftalênico (FIGURA 2.8). Yang ainda previu as possíveis rotas da reação, sugerindo a fragmentação da molécula e oxidação do anel naftalênico até a formação de ácido ftálico e produtos originados a partir do ataque de radicais nas proximidades do átomo de nitrogênio, levando à formação de grupos hidroxilamina.

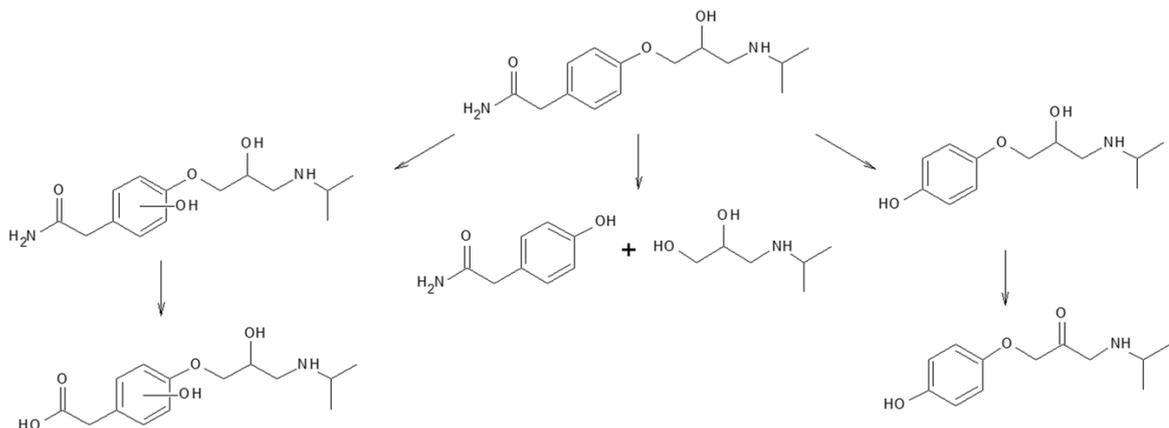
FIGURA 2.8. Rota da reação de degradação do propranolol promovida por radicais hidroxila.



Fonte: Adaptado de Yang et al. (2019)

Os produtos de degradação do ATL propostos por Song *et al.* (2008) consistem na hidroxilação ou fragmentação da molécula de atenolol. Diferentemente do que ocorre para o PRP, o anel benzênico do ATL é mais protegido, favorecendo as reações em grupos periféricos, como mostrado na FIGURA 2.9.

FIGURA 2.9. Rota da reação de degradação do atenolol promovida por radicais hidroxila.



Fonte: Adaptado de Song *et al.* (2008).

2.6 DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM MEIO AQUOSO

A capacidade de determinação dos contaminantes emergentes em sistemas ambientais está intrinsecamente relacionada ao desenvolvimento das técnicas analíticas empregadas na determinação destes compostos, em especial a cromatografia a gás e a cromatografia a líquido. A escolha da técnica a ser utilizada irá depender de fatores como a matriz, o analito em questão e o conjunto analisador-detector que, em geral, consiste no acoplamento da técnica de espectrometria de massa, devido ao elevado aumento na sensibilidade e seletividade dos métodos analíticos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; MARTÍN-POZO et al., 2019).

Para compostos de natureza apolar, em geral, tem se preferido como alternativa a técnica de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) com detector de impacto de elétrons (EI). Esta combinação garante uma alta seletividade e sensibilidade aliando a separação cromatográfica e a separação pelo conjunto analisador-detector. Em contrapartida, quase sempre há a necessidade de derivatização dos analitos para que sua volatilização ocorra de maneira satisfatória ou, ainda, no caso de compostos mais polares, para que não ocorra a adsorção na coluna cromatográfica (CHEN et al., 2009; CABAN et al., 2015; LANDI et al., 2020). A técnica de CG-MS tem se destacado quando não é possível fazer a determinação por técnicas cromatográficas a líquido, que possuem tempo de análise bastante inferior, na maior parte dos casos, e não requerem a derivatização dos compostos, ou quando esta determinação é dificultada em função do tipo de matriz estudada, como no caso de compostos estrogênicos em esgoto e lodo.

A cromatografia a líquido acoplada à espectrometria de massas (LC-MS e LC-MS/MS) é a principal técnica empregada na determinação de compostos orgânicos em matrizes aquosas. Isto se dá em função da sua versatilidade tanto para a determinação de compostos de natureza polar quanto de natureza apolar, o que é possível pela diversificação da composição da fase móvel e pela possibilidade de escolha da fase estacionária. Um dos principais avanços relacionados à técnica de LC foi o aumento na capacidade de pressurização das bombas, o que possibilitou a diminuição do tempo de análise e do uso de solventes ao passo que aumentou a resolução dos cromatogramas obtidos com as técnicas de HPLC e UPLC (MOKH et al., 2017; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; MARTÍN-POZO et al., 2019).

A evolução dos sistemas de detecção também impactou bastante na sensibilidade e seletividade das técnicas cromatográficas. Embora ainda se use a absorção na região do UV como detector, sistemas deste tipo demandam uma maior robustez do sistema cromatográfico, exigindo uma maior separação entre os analitos. Em se tratando do estudo de contaminantes emergentes e seus produtos de degradação em matrizes complexas, isto pode se tornar um grande desafio uma vez que as estruturas dos produtos de degradação podem apresentar poucas diferenças quando comparadas às moléculas precursoras (KOVACIC et al., 2016; ALHARBI et al., 2017; GAO et al., 2019). Por este ponto de vista, o acoplamento das técnicas de LC à espectrometria de massas foi, sem sombra de dúvidas, o principal avanço na determinação de múltiplos compostos em matrizes complexas.

A detecção por espectrometria de massas exige uma menor capacidade do sistema de separação cromatográfica, uma vez que é uma técnica íon seletiva, sendo essencial para a sua eficiência a capacidade de ionização dos analitos na matriz estudada. Em geral, quando não há uma ionização apreciável do analito, é possível lançar mão do uso de aditivos químicos que irão auxiliar na ionização da molécula (principalmente em ESI). O emprego da técnica de espectrometria de massa sequencial (MS/MS) ainda permite um ganho significativo na seletividade em virtude da possibilidade de monitoramento do íon precursor do analito e as fragmentações geradas por este, permitindo a diferenciação de moléculas que apresentam massas muito similares (MARTÍN-POZO et al., 2019). Um outro ponto a se destacar é o acoplamento aos detectores HRMS, que garantem maior seletividade e possibilitam o monitoramento, com maior clareza, de produtos de degradação e metabólitos das moléculas precursoras. Métodos fundamentados na técnica de UPLC-HRMS têm sido bastante empregados na elucidação das estruturas dos produtos de degradação gerados por POA e processos fotolíticos em matrizes aquosas (DA SILVA et al., 2014, 2014; GOLAN-ROZEN et al., 2015).

Além da evolução das técnicas de análise e detecção, também houve um significativo avanço das técnicas de preparo de amostras que acompanharam este progresso. A determinação de compostos orgânicos em matrizes ambientais, quase sempre, envolve algum processo de extração, quando a matriz atua como um forte interferente no método analítico, ou pré-concentração, quando a concentração dos analitos não é passível de detecção e/ou quantificação pelo método analítico. As principais técnicas de extração e pré-concentração são baseadas na partição do

analito entre dois solventes ou entre um solvente e um material suporte, podendo ser destacadas, para os sistemas aquosos, as extrações líquido-líquido e as extrações em fase sólida.

Embora a extração líquido-líquido usualmente demande um uso exacerbado de solventes orgânicos, a tendência cada vez maior de miniaturização das amostras levou ao desenvolvimento de técnicas que empregassem volumes cada vez menores desses solventes. A exemplo disto, pode se destacar a microextração em fase líquida. As principais vertentes deste tipo de preparo de amostras é a microextração em gota única (SDME) e a microextração em fase líquida suportada por membrana (HF-LPME). Ambas as técnicas consistem na criação de uma interface entre o solvente e a matriz em que o analito está presente, de modo que o analito possa migrar da fase aquosa (amostra) para a fase orgânica (solvente) sob algum estímulo (em geral sob agitação). A grande diferença entre as duas técnicas é que na HF-LPME a fase orgânica está protegida por uma membrana porosa, que permite um maior estímulo da amostra ao mesmo tempo que realiza o *clean-up* da amostra por filtrar moléculas maiores (CABAL; NETO, 2019). Em geral, devido à limitação do contato com a amostra, estas duas técnicas demandam um tempo considerável até atingir o equilíbrio de partição, sendo uma alternativa a uso da microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME), que consiste numa fase ternária entre a amostra, um agente dispersante e um solvente extrator (MOREIRA; YOKOYA; GAITANI, 2014).

As técnicas de extração em fase sólida tem sido amplamente empregadas para a extração e pré-concentração de contaminantes emergentes em matrizes aquosas. Este tipo de extração consiste na migração do analito da fase aquosa para uma fase sólida em função do seu caráter hidrofílico-hidrofóbico, e posterior eluição com um solvente orgânico (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; CABAL; NETO, 2019). Na maioria dos casos a fase extratora sólida também funciona como uma etapa de *clean-up* ao passar um solvente com baixa afinidade pelos analitos pelo sistema de extração (CAMPANHA et al., 2015; ALBUQUERQUE, 2019). Neste tipo de técnica pode ser necessário a evaporação do solvente e ressuspensão dos analitos para adequar a amostra ao sistema de análise. Uma alternativa a esta necessidade é o emprego da microextração em fase sólida (SPME), em que os analitos são adsorvidos pela fase extratora, que está suportada por uma fibra de material polimérico ou sílica, e então são dessorvidos termicamente para injeção no sistema de análise (VALENTE; AUGUSTO, 2000; QUEIROZ, 2009; ALBUQUERQUE,

2019; MARTÍN-POZO et al., 2019). As técnicas clássicas de extração em fase sólida, no geral, são técnicas que podem demandar bastante tempo, o que irá variar de acordo com a capacidade de adsorção do analito na fase sólida até atingir o estado de equilíbrio. Contudo, atualmente há a possibilidade de acoplamento direto entre as técnicas de SPE com os sistemas cromatográficos, como por exemplo no SPE-UPLC-MS/MS. Em uma primeira etapa, a amostra passa por uma coluna de pré-concentração contendo a fase extratora e, em seguida, um solvente adequado faz o carregamento dos analitos para a coluna analítica. Esta interface permite um menor tempo de análise uma vez que não requer um exaustivo preparo da amostra pré-injeção, garantindo também uma menor suscetibilidade a erros de manipulação. Embora, em alguns casos, haja uma significativa perda na capacidade de separação cromatográfica, isto não será um grande problema devido a atuação do espectrômetro de massas como um analisador secundário (CARDOSO et al., 2011; SHIHOMATSU, 2015; MOKH et al., 2017).

A combinação destas diferentes técnicas de preparo de amostra, análise e detecção possibilitaram a determinação, em matrizes ambientais, de uma série de compostos antes ignorados. Isto porque os limites de detecção e quantificação passaram a ser expressos em unidades da ordem de nanogramas por litro ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), de modo que, o atual desafio não está na determinação analítica e monitoramento de compostos alvo (*target*), mas sim na determinação das moléculas oriundas de suas transformações (*by-products*) e dos milhares de compostos presentes nas matrizes ambientais e que são completamente ignorados (*non-target*) (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; TAHERAN et al., 2018).

2.7. ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS

Uma preocupação inerente a aplicação de um processo de oxidação química para degradação de compostos é a geração de produtos de degradação que podem apresentar efeitos nocivos aos seres vivos. Para verificar a validade desta hipótese, a ecotoxicologia lança mão de bioensaios para estudar os efeitos tóxicos de um contaminante sobre a biosfera, de um modo geral, utilizando um ou mais

organismos de teste, que devem ser escolhidos de acordo com a aplicação ou processo avaliado (TRUHAUT, 1977).

Para sistemas aquáticos, alguns dos organismos teste mais utilizados são *Daphnia magna*, particularmente empregada em ensaios para avaliar os efeitos de toxicidade de contaminantes presentes na coluna d'água, *Chironomus* e *Hyaella*, para estudos em sedimentos, e pequenos vertebrados, como rãs, para estudo do impacto no sistema endócrino. Contudo, o emprego de um organismo teste também deve levar em consideração a presença da espécie escolhida no ecossistema estudado, ampliando significativamente as opções disponíveis (TRUHAUT, 1977). Em regiões tropicais, por exemplo, um organismo teste que tem se destacado bastante é o peixe-zebra, *Danio rerio*, por ser um representante do subfilo dos vertebrados, apresentar um rápido desenvolvimento (atinge maturidade reprodutiva entre 3 e 6 meses), por se reproduzir satisfatoriamente em cativeiro e ser consideravelmente pequeno (3 a 5 cm), demandando pouco espaço quando comparado a outros vertebrados (HILL et al., 2005; RIBEIRO et al., 2020; VON HELLFELD et al., 2020; SCOPEL et al., 2021).

Embora os bioensaios com microrganismos e animais sejam mais comumente realizados (o primeiro em função da rápida resposta gerada pela maior capacidade de replicação celular e o segundo em função das similaridades com o organismo humano), uma série de organismos vegetais vem sendo utilizados ao longo dos anos para a avaliação da ecotoxicidade de contaminantes, por intermédio da fitotoxicidade (SOBRERO; RONCO, 2004; LOPES et al., 2016). A ocorrência de fitotoxicidade consiste na manifestação de efeitos deletérios causados por uma substância (ou conjunto de substâncias e fatores) à germinação e ao desenvolvimento das plantas. Algumas das principais vantagens deste tipo de ensaio são o seu baixo custo econômico, não há necessidade de manutenção (alimentação, limpeza etc.), é de fácil execução (não requer qualquer tipo de conhecimento específico) e produz resultados de qualidade bastante satisfatória.

Os principais organismos de teste empregados para ensaios de fitotoxicidade são plantas herbáceas, por apresentarem um rápido desenvolvimento em todas as estações do ano e estarem presentes em todos os continentes e regiões, ainda que apresentem variações genéticas. Algumas espécies que se destacam são *Lactuca sativa* (alface), *Allium cepa* (cebola), *Nasturtium officinale* (agrião), *Arabidopsis thaliana*, *Brassica napus* (colza, canola), *Avena sativa* (aveia), dentre

outros (PENNACCHIO; JEFFERSON; HAVENS, 2005; RICHTER et al., 2013; PAMPURO et al., 2017; DA SILVA et al., 2017; LANDI et al., 2020; MENDES et al., 2021; PANTANO et al., 2021).

O efeito fitotóxico pode ser estimado pela avaliação da expressão dos fatores relacionados ao desenvolvimento e crescimento dos organismos vegetais: a germinação, o alongamento da radícula e o alongamento do hipocótilo. O número de sementes germinadas está mais fortemente associado a avaliação do efeito de toxicidade aguda, enquanto os demais parâmetros estão associados ao efeito crônico do contaminante sobre o desenvolvimento da planta. Os três valores podem ser sumarizados no cálculo de índices que são usados para determinar a toxicidade do contaminante em função de valores pré-estabelecidos (PRIAC; BADOT; CRINI, 2017; MENDES et al., 2021; PANTANO et al., 2021).

O primeiro índice a ser destacado é a porcentagem relativa de germinação (PRG), expressa pela EQUAÇÃO 2.4, onde n_c corresponde ao número de sementes germinadas no experimento controle e n_t corresponde ao número de sementes germinadas para o tratamento. O segundo indicador é o crescimento relativo da radícula (CRR), expresso pela EQUAÇÃO 2.5, onde r_c corresponde ao crescimento médio das radículas para o controle e r_t ao comprimento médio das radículas no tratamento. Por fim, a relação entre PRG e CRR, resulta no índice de germinação (IG), expresso pela EQUAÇÃO 2.6.

$$\text{PRG (\%)} = \frac{n_t}{n_c} \cdot 100 \quad \text{EQUAÇÃO 2.4}$$

$$\text{CRR (\%)} = \frac{r_t}{r_c} \cdot 100 \quad \text{EQUAÇÃO 2.5}$$

$$\text{IG (\%)} = \frac{\text{PRG} \cdot \text{CRR}}{100} \quad \text{EQUAÇÃO 2.6}$$

Os valores de IG calculados para um determinado tratamento reflete o nível de toxicidade ao qual os organismos vegetais foram submetidos, sendo valores entre 80 e 100% correspondentes à ausência de efeitos fitotóxicos, de 60 a 80% à existência de efeitos fitotóxicos leves, de 40 a 60% à existência de efeitos fitotóxicos moderados e, abaixo de 40 %, à existência de efeitos fitotóxicos severos (LOPES et al., 2016). Sobrero e Ronco (2004) destacam ainda que é possível inferir sobre

diferenças entre os tratamentos a partir da avaliação dos dados por um teste de comparação de médias, como o teste t de *student* ou o teste de Dunnett.

A fitotoxicidade é um parâmetro fundamental no estudo de composições com potencial de uso como fertilizantes em cultivares agrícolas, nos quais a presença de contaminantes podem acarretar numa significativa redução da produtividade. Pampuro et al. (2017), em seu estudo sobre a utilização da fração sólida dos rejeitos da criação de suínos como fonte de matéria orgânica, avaliaram os efeitos do substrato sobre o crescimento de indivíduos de *Lepidium sativum* (agrião-de-jardim), demonstrando a agilidade na condução deste tipo de ensaio, obtendo dados consistentes em até 72 horas. Pantano et al. (2021), em um estudo sobre a utilização de serragem utilizada como substrato para a remediação de corpos hídricos em processo de eutrofização como fonte de nutrientes (especialmente fósforo) para cultivares agrícolas, avaliaram se era possível a utilização do material de maneira segura com a realização de bioensaios com sementes de *Lactuca sativa* e *Allium cepa*.

Richter et al. (2013) fizeram uma ampla avaliação dos efeitos de ecotoxicidade do climbazol, um antimicótico presente na composição de PHP, que apresenta significativa influência sobre a microbiota aquática (organismo teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*) a partir de concentrações próximas a $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e indicaram que a presença do contaminante na água, e possivelmente no solo, foi prejudicial ao desenvolvimento dos organismos vegetais testados (*Avena sativa*, *Brassica napus* e *Lemna minor*) e para organismos aquáticos. Os autores ainda destacam a importância deste tipo de estudo para a classe dos contaminantes emergentes, no caso do climbazol, em função de bioensaios relativos à segurança para organismos superiores não serem requeridos por normas legais, de maneira mais ampla, nas regiões em que é comercializado.

3. OBJETIVOS

De maneira geral, a proposta deste estudo é avaliar a eficiência de remoção de diferentes contaminantes emergentes em estação de tratamento de esgotos por técnicas avançadas de tratamento, tais como filtração em membrana e POA, visando o incremento na qualidade do efluente tratado para aproveitamento como água de reuso. Para tal, os seguintes objetivos são almejados:

- Identificar e acompanhar a presença de contaminantes emergentes em uma estação de tratamento de esgotos equipada com sistema de biorreatores de membranas (MBR) e planta piloto de POA;
- Determinar a eficiência de remoção dos compostos alvo ao longo dos processos de tratamento de esgoto empregando filtração em membranas e POA;
- Contribuir para a compreensão acerca do comportamento dos compostos alvo frente a degradação por POA intermediados por fotólise e ozonólise, buscando correlacionar os dados obtidos aos encontrados na literatura;
- Identificar questões de importância e propor estratégias de intervenção para o aprimoramento dos processos de tratamento contemplando a remoção de contaminantes emergentes e visando a produção de água para reuso e para a melhoria da qualidade da água do corpo hídrico receptor.

4. PARTE 1: ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO EM BANCADA

Nesta seção serão descritos os experimentos de degradação preliminares realizados no Laboratório de Processos Oxidativos (LabPOX) da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC), no Laboratório Paracelsus do Instituto de Química, ambos na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do Departamento de Química da UFSCar. A proposta de realização destes experimentos foi a de subsidiar informações para a realização dos experimentos na estação de tratamento piloto.

4.1. METODOLOGIA

4.1.1. Reagentes

Reagente	Especificação
Acetato de amônio	Merck EMSURE® (Cotia, Brasil), min. 98%
Acetona	Sigma-Aldrich Brasil Ltda. (São Paulo, Brasil), grau HPLC, mín. 99,9%
Atenolol	Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), min. 96%
Atenolol comercial	Min. 95%
Atenolol d7	CND isotopes (Quebec, Canada), min. 96%
Cafeína	Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), min. 96%
Cafeína comercial	Min. 95%
Cafeína d3	CND isotopes (Quebec, Canada), min. 96%
Carbamazepina	Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), min. 96%

Reagente	Especificação
Carbamazepina comercial	Pílulas de 200 mg
Carbamazepina d10	CND isotopes (Quebec, Canada), min. 96%
Catalase	Sigma-Aldrich Brasil Ltda. (São Paulo, Brasil), catalase obtida de fígado bovino, 2.000 - 5.000 U/mg
Diclofenaco	Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), min. 96%
Diclofenaco comercial	Diclofenaco sódico, min. 95%
Diclofenaco d4	CND isotopes (Quebec, Canada), min. 96%
Fosfato bibásico de potássio	Synth (Diadema, Brasil), fosfato de potássio bibásico anidro P.A.
Fosfato monobásico de potássio	Synth (Diadema, Brasil), fosfato de potássio monobásico anidro P.A.
Ibuprofeno	Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), min. 96%
Ibuprofeno comercial	Min. 95%
Ibuprofeno d3	CND isotopes (Quebec, Canada), min. 96%
Metanol	Sigma-Aldrich Brasil Ltda. (São Paulo, Brasil), grau HPLC, mín. 99,9%
Peróxido de hidrogênio	Synth (Diadema, Brasil), peróxido de hidrogênio, mín. 29%
Propranolol	Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), min. 96%
Propranolol comercial	Cloridrato de propranolol, min. 95%
Propranolol d7	CND isotopes (Quebec, Canada), min. 96%
Sulfato de zinco	Hexis Científica (Jundiaí, Brasil), sulfato de zinco monoidratado.

4.1.2. Instrumentação

Equipamento	Especificação
Cromatógrafo a líquido acoplado a espectrômetro de massas	Waters Acquity® UPLC XEVO ® TQD ESI (Milford, EUA)
Coluna cromatográfica	Waters ACQUITY® UPLC BEH C18, 2.1 × 50 mm, 1.7 µm (Milford, EUA)
Medidor de pH	Digimed DM-2P (São Paulo, Brasil)
Balança analítica	Mettler-Toledo AG245 (Barueri, Brasil)
Lavadora Ultrassônica	UNIQUE USC-4800 (Indaiatuba, Brasil), freq. 40 MHz

4.1.3. Preparo de soluções e misturas

4.1.3.1. Soluções de padrões analíticos e padrões analíticos deuterados

Foram preparadas soluções estoque individuais de cada fármaco, com concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em balões volumétricos de 10 mL, pela adição de 1 mg de fármaco e posterior adição de metanol até o volume de aferição. A partir desta solução foi preparada uma segunda solução estoque pela diluição de 100 µL da solução inicial em volume suficiente de metanol para completar 10 mL, resultando em uma solução de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O mesmo procedimento foi obedecido para o preparo das soluções de fármacos deuterados.

4.1.3.2. Solução de fármacos comerciais

Foi preparada uma solução composta de fármacos pesando-se as seguintes massas de fármacos comerciais (em mg): 50 de IBU, 100 de CAF, 150 de ATL, 300 de PRP e 400 de DIC. CBZ foi extraída de comprimidos de 200 mg em acetona sob ação de ondas ultrassônicas e adicionada posteriormente. Esta solução foi empregada na realização dos ensaios de degradação e as concentrações visam

reproduzir a mesma proporção, em magnitude amplificada, encontrada no efluente tratado da EPAR Capivari II¹. PRP e DIC foram comprados nas formas de seus sais, cloridrato de propranolol e diclofenaco sódico, respectivamente.

4.1.3.3. Solução 4 mmol·L⁻¹ de peróxido de hidrogênio

Em um balão volumétrico de 100 mL foram adicionados 41 µL de peróxido de hidrogênio 30%, completando-se o volume com água desionizada. A solução foi transferida para um frasco de vidro âmbar e armazenada em geladeira para uso conforme necessário.

4.1.3.4. Solução 50 mmol·L⁻¹ de sulfato de zinco

Em um balão volumétrico de 50 mL foram adicionados 0,404 g de sulfato de zinco anidro, completando-se o volume com água desionizada. A solução foi transferida para um frasco de polipropileno e armazenada em geladeira para uso conforme necessário.

4.1.3.5. Solução de catalase

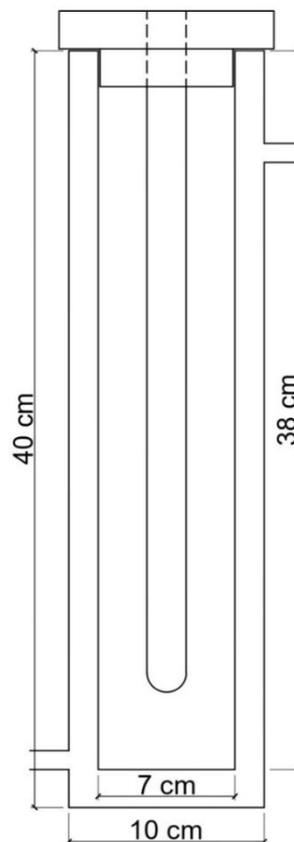
Em um balão volumétrico de 50 mL foram adicionados 0,138 g de catalase de fígado bovino, completando-se o volume com solução tampão de fosfato de potássio (pH=7). A solução foi transferida para um frasco de vidro âmbar e usada de imediato.

¹ Informação fornecida pela candidata ao doutoramento Me. Rafaela Gonçalves Machado, Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química - UFSCar.

4.1.4. Ensaio de degradação

Os ensaios de degradação foram conduzidos em reator para fotoperoxidação situado no LabPOX - FEC/UNICAMP. O reator de fotoperoxidação consiste em um cilindro oco de borossilicato externamente e um segundo cilindro oco de quartzo internamente, de modo que o volume do reator (1000 mL) consiste no espaço entre as paredes dos dois cilindros. Dentro do cilindro interno é inserida uma lâmpada UV germicida com potência de 16 W. A parede externa suporta uma entrada e uma saída para recirculação da amostra por uma bomba. Na FIGURA 4.1 está representado o esquema geral do reator de fotoperoxidação. Ao reator foi adicionado 1 mL da solução de fármacos comerciais (4.1.2.2), peróxido de hidrogênio (205, 307 ou 410 μL) e água suficiente para completar o volume de 1 L. As quantidades de peróxido utilizadas levam em consideração a estequiometria da reação de oxidação de cada analito por peróxido de hidrogênio, considerando uma mineralização completa (ver APENDICE A). Os tempos considerados para os três processos (peroxidação, fotoperoxidação e fotólise) foram de 0, 2,5, 5, 10, 15 e 30 minutos.

FIGURA 4.1. Representação do reator de fotoperoxidação.



4.1.5. Preparo das amostras

Para os processos de peroxidação e fotoperoxidação, uma alíquota de 9 mL do conteúdo do reator foi transferida para um tubo de ensaio contendo 1 mL de solução de catalase de fígado bovino e, em seguida, filtrada em filtro de PVDF de 0,22 μm . Uma alíquota de 950 μL do filtrado foi transferida para um vial e 50 μL da solução de padrão interno foi adicionada. O mesmo procedimento foi realizado para as mostras oriundas do processo de fotólise à exceção da adição de catalase de fígado bovino.

Para as amostras que apresentaram concentrações superiores aos extremos da curva analítica foram consideradas alíquotas de 500 μL na etapa de transferência para o vial, sendo o volume de 1 mL completado com água desionizada.

4.1.6. Determinações por meio de UPLC-MS/MS

As determinações analíticas foram realizadas por método cromatográfico isocrático utilizando a técnica de UPLC-MS/MS em equipamento modelo ACQUITY® UPLC acoplado a espectrômetro de massas de triplo quadrupolo modelo Xevo® TQD (Waters, EUA) com ionização por eletronebulização (ESI) situado no Instituto de Química (IQ) da UNICAMP. A coluna utilizada foi uma coluna de fase reversa Acquity® UPLC BEH C18. A fase móvel empregada foi composta por 40% em solução aquosa 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de acetato de amônio e 60% em metanol, com fluxo de 0,300 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. O volume de amostra a ser injetado foi de 5,0 μL e o tempo total da análise foi de 2 minutos. As condições de ionização foram: temperatura da fonte de 150 $^{\circ}\text{C}$, temperatura de dessolvatação de 500 $^{\circ}\text{C}$, fluxo de gás de dessolvatação de 550 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ e energia do capilar de 1,0 kV para o modo ESI + e 2,5 kV para o modo ESI -. Os íons monitorados para cada composto podem ser identificados na TABELA 4.1. O método foi validado de modo a atender as necessidades específicas para este estudo, sendo avaliada a sua linearidade (r), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), faixa linear de trabalho (FL), coeficiente de variação (CV, repetibilidade) e exatidão (E) (EURACHEM NEDERLAND, 2005; PEREZ, 2010). Os valores das figuras de mérito do método analítico são apresentados na TABELA 4.2.

TABELA 4.1. Íons monitorados e condições para determinação por UPLC-MS/MS.

<i>Composto</i>	<i>Íon precursor</i>	<i>VC-EC*</i>	<i>SRM1</i>	<i>VC-EC</i>	<i>SRM2</i>	<i>ESI</i>
Atenolol	267	35-25	145	35-20	190	+
Atenolol d7	274	35-20	123	35-25	152	+
Cafeína	195	40-19	138	40-30	42	+
Cafeína d3	198	40-19	138	40-30	42	+
Carbamazepina	237	35-19	194	35-16	192	+
Carbamazepina d10	247	35-19	204	35-16	202	+
Diclofenaco	294	23-10	250	23-0	294	-
Diclofenaco d4	298	23-10	254	23-0	298	-
Ibuprofeno	205	18-6	161	18-0	205	-
Ibuprofeno d3	208	18-6	164	18-6	208	-
Propranolol	260	40-17	116	40-26	56	+
Propranolol d7	267	40-20	72	40-0	267	+

*VC-EC: Voltagem do cone-Energia de colisão (V-eV)

Para a determinação do valor de r foram construídas três réplicas de curvas de calibração com pontos nas concentrações de 0, 5, 25, 50, 75, 100 e 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e verificada a correlação linear entre as concentrações teóricas e as concentrações medidas pelo método analítico. Para a determinação dos LD e LQ, foram feitas 10 medidas de um branco analítico (água) e calculado o desvio padrão amostral, sendo o resultado dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração. O LD corresponde a 3 vezes ao quociente da divisão e o limite de detecção corresponde a 10 vezes o quociente da divisão. Estes valores foram adotados em substituição ao método de determinação de LD e LQ pela relação sinal-ruído e correspondem a limites ligeiramente superiores aos determinados por este método. A FL foi determinada por meio da construção de múltiplas curvas analíticas, sendo o valor máximo estipulado de acordo com a necessidade de determinação desde que mantido o valor de r calculado anteriormente. A repetibilidade (coeficiente de variação) foi determinada por meio da relação entre o desvio padrão amostral e a concentração média observada, sendo o resultado expresso em porcentagem. A exatidão (recuperação ou tendência) foi determinada através da relação entre a concentração medida pelo método analítico e a concentração nominal (teórica), sendo expressa em porcentagem. Para a determinação dos valores de repetibilidade e exatidão foi tomado o ponto intermediário na concentração de 75 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

TABELA 4.2. Figuras de mérito do método analítico em UPLC-MS/MS.

Composto	r	LD/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	LQ/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	CV/%	E/%	FL/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ *
Carbamazepina	0,999	0,133	0,444	3,1	100,3	LQ - 1500
Propranolol	0,999	0,454	1,514	5,5	96,4	LQ - 1000
Cafeína	0,999	0,799	2,665	3,5	99,8	LQ - 1500
Atenolol	0,998	0,254	0,864	0,8	100,2	LQ - 1000
Diclofenaco	0,992	0,145	0,483	2,6	101,9	LQ - 400
Ibuprofeno	0,991	0,634	2,115	8,4	91,7	LQ - 1000

r: correlação linear; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; CV: coeficiente de variação; E: exatidão/tendência; FL: faixa linear de trabalho.

*o valor máximo testado não corresponde necessariamente ao limite máximo de linearidade, exceto para o diclofenaco.

4.1.7. Modelos cinéticos de degradação

A partir dos dados de concentração em função do tempo, foram construídos modelos cinéticos para estimar o tempo de meia vida de cada um dos compostos em função de cada um dos processos aplicados. Foram consideradas três hipóteses, a ocorrência de reações de ordem zero, a ocorrência de reações de ordem 1 e ocorrência de reações de ordem 2. É importante destacar que, para os processos em que foi empregado peróxido de hidrogênio, este reagente está em excesso e, portanto, as velocidades de reação se iram variar apenas em função da concentração dos contaminantes. Os tempos de meia vida foram estimados pelas derivadas das leis integradas de velocidade para reações com ordem 0, 1 e 2 (EQUAÇÕES 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente) e considerando aceitos os modelos com valor de r^2 superior a 0,9.

$$0,5 = -k \cdot t_{\frac{1}{2}} \quad \text{EQUAÇÃO 4.1}$$

$$\ln(0,5) = -k \cdot t_{\frac{1}{2}} \quad \text{EQUAÇÃO 4.2}$$

$$\frac{1}{C_0} = k \cdot t_{\frac{1}{2}} \quad \text{EQUAÇÃO 4.3}$$

4.1.8. Ensaio de fitotoxicidade em *Lactuca sativa*

Os ensaios foram conduzidos em placas de Petri identificadas por controle negativo, controle positivo e tratamentos A, B, F, P e FP, contendo um disco de papel filtro com diâmetro aproximado de 10 cm e com a adição posterior de 5 mL da amostra a ser testada. O controle negativo consiste na adição de água; o controle positivo consiste na adição de solução de sulfato de zinco $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, um agente estressor conhecido; o tratamento A consiste na adição de um mix de fármacos pré-tratamento; o tratamento B consiste na adição de solução de peróxido de hidrogênio $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; e os tratamentos F, P e FP consiste na adição de um mix de fármacos tratado pelos processos de fotólise, peroxidação e fotoperoxidação, respectivamente.

Foram colocadas 20 sementes de *Lactuca sativa* para germinação e as placas foram fechadas para evitar perda de umidade por evaporação e mantidas em estufa biológica em temperatura de 22°C . Após 5 dias foram determinados o índice de germinação e as medidas da radícula e hipocótilo. Os ensaios foram conduzidos em triplicata conforme proposto por Pantano *et al.* (2021).

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1. Avaliação da eficiência de remoção

Os dados apresentados nesta seção foram sumarizados de acordo com o processo aplicado para a remoção dos contaminantes estudados. As figuras do APÊNDICE B apresentam uma síntese dos dados para cada um dos compostos estudados.

4.2.1.1. Fotólise

Embora DIC e IBU tenham apresentado remoções de 100% e 64,2%, respectivamente, o processo de fotólise não apresentou eficiência de remoção para os demais compostos. O PRP apresentou baixa eficiência de remoção de 24,2%. ATL, CAF e CBZ apresentaram remoções muito baixas de 4,6%, 4,7% e 1,4%,

respectivamente. O perfil de concentração dos compostos, em função do tempo, durante o processo de fotólise pode ser observado na FIGURA 4.2. Índices de remoção de 100% indicam que a concentração do contaminante estavam abaixo do LD do método de determinação.

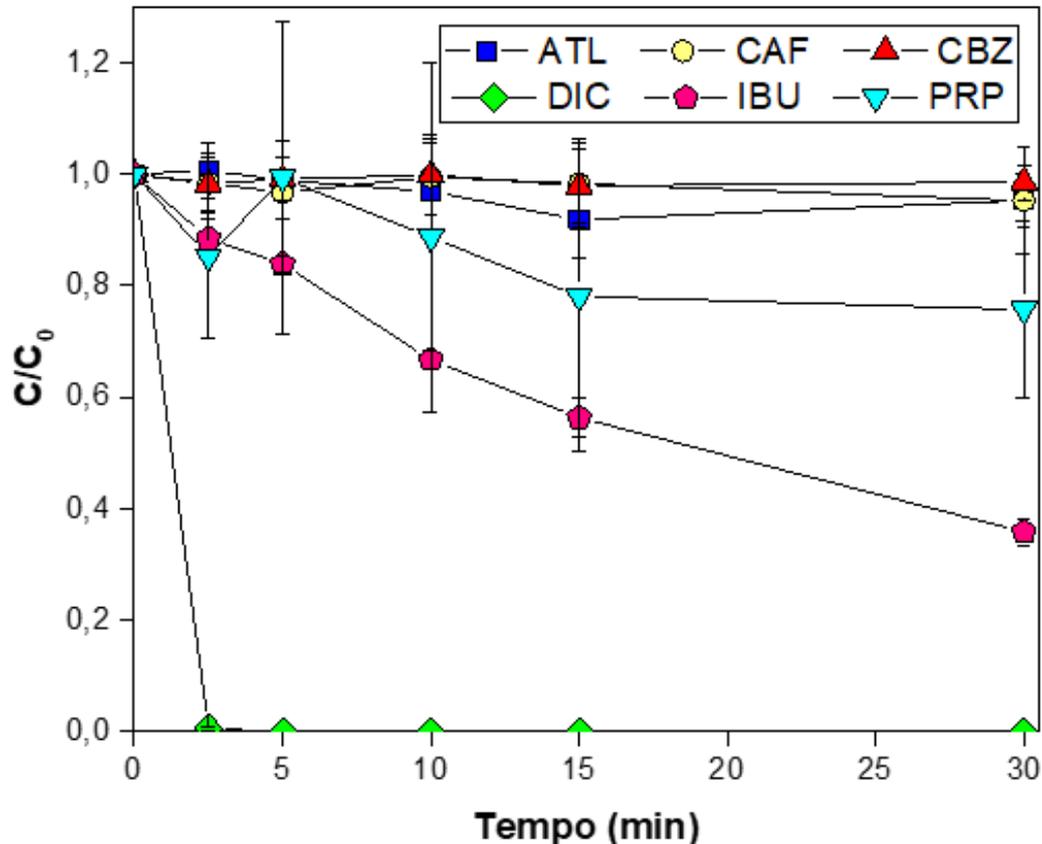
O comportamento do DIC, amplamente discutido na comunidade científica, ocorre devido à elevada capacidade de absorção de energia que corresponde às transições envolvendo as ligações de átomos de cloro ao centro aromático e posterior perda de cloro e CO₂ conforme proposto por Alharbi *et al.* (2017). Em virtude do perfil de concentração em função do tempo de processo, não foi possível estimar o tempo de meia vida para a degradação via fotólise do DIC. Alguns estudos relataram tempos de 15 s a 10 min para a total degradação quando as amostras com DIC foram expostas a uma fonte de luz artificial UV-C com potencia de até 150 W e de algumas horas quando expostas a radiação UV-A (SALGADO *et al.*, 2013; KOVACIC *et al.*, 2016; ALHARBI *et al.*, 2017). Em sua dissertação de mestrado, Moraes (2019) estimou o tempo médio de remoção de diferentes contaminantes emergentes, dentre eles o diclofenaco, onde observou-se um tempo de meia vida medio de cerca de 8 horas para o DIC. Dados de concentração de DIC em ETE aeróbias e anaeróbias sugerem que um dos principais processos responsáveis pela remoção do fármaco é a fotodegradação pela exposição à luz solar (GROSSELI, 2016; MORAES, 2019).

Os modelos cinéticos para a decomposição fotolítica do ibuprofeno levaram a um tempo de meia vida aproximado de 20 min, número bem próximo ao encontrado na literatura por Da Silva *et al.* (2014) em condições similares, obedecendo tanto uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem quanto por uma reação de ordem zero.

A resistência dos demais compostos à conversão via fotólise direta também foi observada em outros trabalhos encontrados na literatura. Alguns autores reportaram que a CBZ apresenta moderada remoção sob exposição à luz UV-C. Contudo, possivelmente devido aos baixos tempos de exposição e a menor potência da fonte de luz ultravioleta empregadas neste estudo, este comportamento não foi observado. O mesmo comportamento foi testemunhado para ATL e CAF, que não apresentaram indícios de fotolabilidade. Em seu estudo, Liu e Willians, estimaram o tempo de meia vida para o atenolol entre 350 e 500 horas num ambiente simulando

luz solar com uma lâmpada de Xe de 1100 W e emissão em comprimentos de onda inferiores a 290 nm.

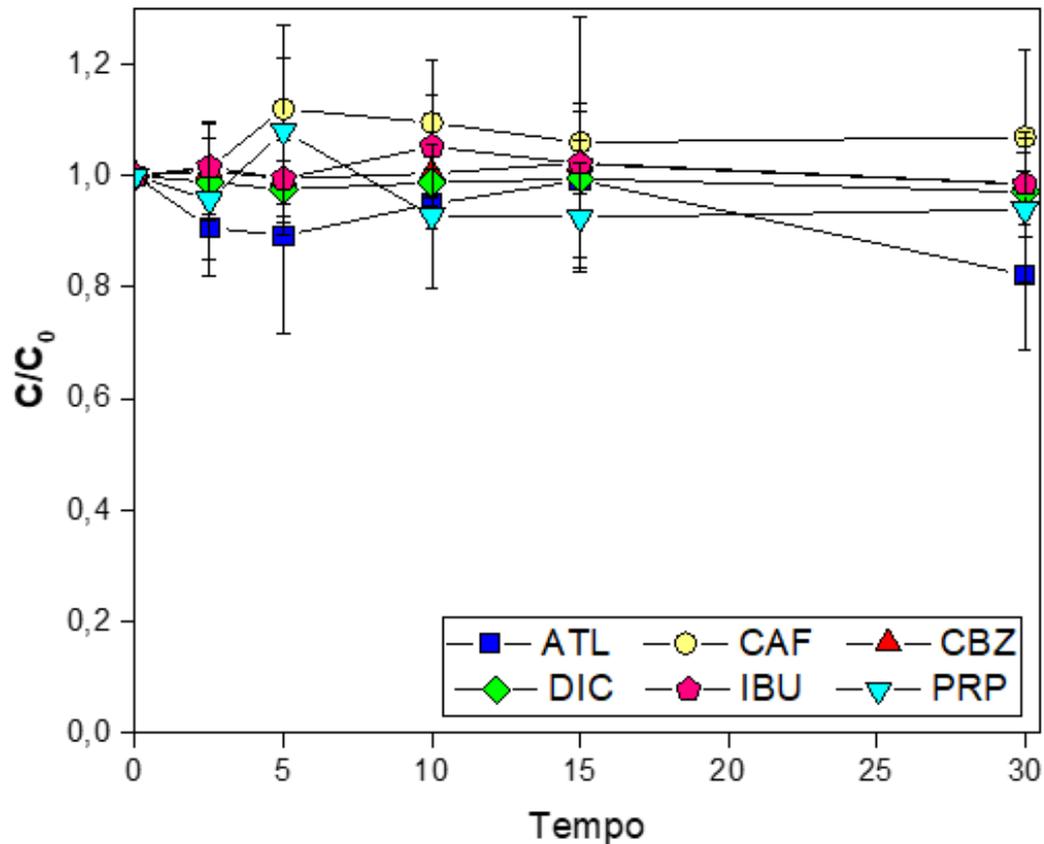
FIGURA 4.2. Variação na concentração dos contaminantes, em função do tempo, para o processo de fotólise. As concentrações medias iniciais ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) medidas foram: 1159 (CBZ), 260 (PRP), 145 (ATL), 96 (CAF), 385 (DIC) e 32 (IBU).



4.2.1.2. Peroxidação

A FIGURA 4.3 apresenta os perfis de remoção dos compostos estudados, em função do tempo, para a oxidação direta por peróxido de hidrogênio. O processo de peroxidação não mostrou eficiência para a remoção de nenhum dos compostos estudados, o que pode ser devido a rigidez da maior parte das estruturas e baixa suscetibilidade a ataques eletrofilicos pela molécula de peróxido de hidrogênio. Gomes *et al.* (2006), em seu estudo sobre ação de β -bloqueadores como agentes antioxidantes, apontaram para a formação de produtos da oxidação de atenolol por peróxido de hidrogênio, o que sugere que a remoção observada de 17,7% pode ter resultado desta reação.

FIGURA 4.3. Variação na concentração dos contaminantes, em função do tempo, para o processo de peroxidação. As concentrações médias iniciais ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) medidas foram: 1159 (CBZ), 260 (PRP), 145 (ATL), 96 (CAF), 385 (DIC) e 32 (IBU).



Além disso, Gomes ainda sugere que os produtos da reação poderiam atuar como espécies reativas intermediárias e promover a degradação de outros compostos. Este mecanismo de oxidação indireta, em que o peróxido atua de maneira indireta na oxidação dos compostos, apresenta um impacto muito maior quando associado a presença de MOD, que apresenta maior tendência a ser oxidada pelo peróxido gerando produtos de oxidação parcial, incluindo radicais hidroxila (XIAO et al., 2020).

4.2.1.3. Fotoperoxidação

A fotoperoxidação foi o processo que mostrou maior eficiência na remoção dos contaminantes em água, variando de 81,9% para a remoção de CAF até 100% para DIC quando aplicada uma concentração de peróxido igual a $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Nas concentrações menores de H_2O_2 há uma considerável redução na eficiência de remoção de alguns contaminantes, como CBZ e CAF, o que se ilustra na TABELA 4.3.

Estes experimentos em concentrações menores foram realizados como triagem e, portanto, não foram produzidas réplicas, sendo os resultados considerados apenas para fins de comparação.

TABELA 4.3. Eficiência de remoção dos contaminantes após 30 minutos do processo de fotoperoxidação em diferentes níveis de concentração de H₂O₂.

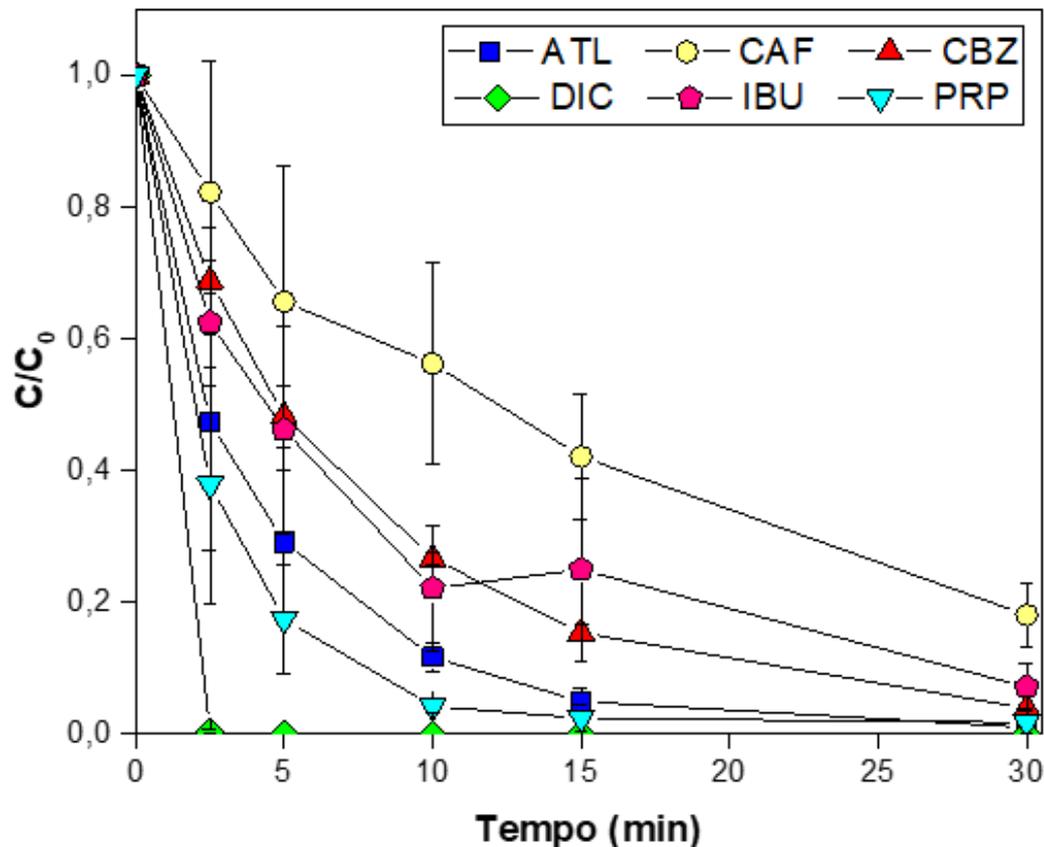
Composto	Concentração de H ₂ O ₂		
	2 mmol·L ⁻¹	3 mmol·L ⁻¹	4 mmol·L ⁻¹
Carbamazepina	86,6	92,8	96,0 (0,1) **
Propranolol	94,6	95,1	98,2 (1,7) **
Cafeína	72,8	80,9	81,9 (4,9) **
Atenolol	99,0	98,8	99,0 (0,1) **
Diclofenaco	99,9	100,0 *	100,0 *
Ibuprofeno	88,1	89,6	92,8 (3,6) **

*<LD

**média (desvio padrão)

A remoção observada para DIC pode ser atribuída inteiramente ao processo de fotólise em virtude da sensibilidade deste composto à radiação UV-C e ao fato de a remoção ocorrer nos momentos iniciais do processo, como mostrado na FIGURA 4.4 e em comparação aos resultados apresentados na seção 4.2.1.1. Dentre os compostos estudados, a cafeína foi o que apresentou maior resistência à oxidação por peróxido de hidrogênio assistida por luz ultravioleta, o que ocorre em função do grau de substituição da estrutura, que dificulta o ataque de espécies reativas em condições não tão agressivas como as aplicadas no processo de fotoperoxidação. A oxidação da cafeína por fotoperoxidação obedeceu a uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem, sendo o tempo de meia vida estimado em 11,6 min para as condições aplicadas. O ibuprofeno também apresentou uma consistente remoção pelo processo de fotoperoxidação, o que pode ser devido tanto a sua suscetibilidade aos processos fotolíticos quanto ao ataque por espécies oxidantes, como apresentado na seção 2.5.

FIGURA 4.4. Variação na concentração dos contaminantes, em função do tempo, para o processo de fotoperoxidação. As concentrações médias iniciais ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) medidas foram: 1159 (CBZ), 260 (PRP), 145 (ATL), 96 (CAF), 385 (DIC) e 32 (IBU).



O tempo de meia vida estimado para a fotoperoxidação do PRP nas condições estabelecidas foi de 1,6 min, seguindo uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem. Song *et al.* (2008) relatam que o PRP, dentre os β -bloqueadores estudados, apresenta a maior facilidade de ataque dos radicais hidroxila em função da elevada densidade eletrônica do anel naftalênico. Yang sugere que a reação possa seguir uma cinética de reação de segunda ordem, mas, embora os dados obtidos tenham se ajustado a uma curva para reação de segunda ordem ($r^2 = 0,94$), essa hipótese não se mostrou válida neste estudo em função de o tempo de meia vida estar muito abaixo do que o verificado graficamente, embora bastante próximo segundo modelo proposto por Song. Cavalcanti *et al.* (2021), determinaram as constantes de velocidade para a reação de fotoperoxidação de uma solução de ATL e PRP de onde se pode inferir um tempo de meia vida de cerca de 14 min (considerando os dois fármacos) em experimentos conduzidos com uma lâmpada de 300 W em comprimento de onda de 280 nm, simulando luz solar e ajustando para um modelo de cinética de reação também de pseudo-primeira ordem.

Dada a similaridade em suas estruturas, o PRP, o ATL e o MTP, outro β -bloqueador, apresentam velocidades de reação e eficiência de remoção bastante próximas, embora o PRP esteja mais suscetível a ataques eletrofílicos e processos fotolíticos. O tempo de meia vida estimado para a reação de fotoperoxidação o ATL foi de aproximadamente 2,0 min, obedecendo uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem, tempo bastante inferior ao observado por Cavalcanti e colaboradores (14 min) e bastante similar ao observado por Song (2,25 min). A reação de fotoperoxidação promoveu a conversão de $96,0 \pm 0,1\%$ de CBZ a produtos de degradação. A fotoperoxidação da carbamazepina, assim como para os demais fármacos, apresentou uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem, com tempo de meia vida estimado em 5,1 min. Dado o fato de a carbamazepina ser um composto bastante recalcitrante frente aos sistemas clássicos de tratamento de esgotos, incluindo processos fotolíticos, a fotoperoxidação se mostra uma alternativa proeminente para a remoção do contaminante (ZHANG; GEISSEN; GAL, 2008).

Dos contaminantes estudados, a carbamazepina é a que apresenta maior persistência frente aos processos clássicos de tratamento de esgotos e, dada esta característica, ela pode ser destacada como um potencial marcador para o monitoramento ambiental em casos de contaminação por esgoto sanitário ou na avaliação da eficiência de remoção de contaminantes emergentes. Para reforçar esta afirmação, são apresentados nas TABELAS de 4.4 a 4.8, as remoções e correlações entre os índices de remoção para os analitos considerando cada um dos processos e tratamento empregados. É possível verificar uma elevada correlação entre a concentração de CBZ e a concentração dos demais compostos estudados quando considerado o processo de fotoperoxidação e quando consideradas a remoções para todos os processos aplicados. O diclofenaco não foi considerado para esta análise devido a sua elevada fotolabilidade e rápida degradação frente aos processos empregando luz UV, implicando numa baixa correlação com a variação da concentração dos demais compostos.

TABELA 4.4. Remoção média dos compostos estudados nos ensaios de bancada. Valores expressos por média (desvio padrão).

Processo	Composto					
	CBZ	PRP	ATL	CAF	DIC	IBU
<i>F</i>	1,4 (3,1)	24,2 (15,8)	4,6 (9,6)	4,7 (4,8)	100*	64,2 (2,4)
<i>P</i>	1,4 (9,4)	6,1 (13,0)	17,7 (13,6)	-7,0 (5,7)	2,9 (3,8)	1,5 (5,7)
<i>FP</i>	96,0 (0,1)	98,2 (1,7)	99,0 (0,1)	81,9 (4,9)	100*	92,8 (3,6)

TABELA 4.5. Correlação entre as concentrações dos compostos estudados para o processo de fotólise.

	<i>PRP</i>	<i>CAF</i>	<i>ATL</i>	<i>IBU</i>
<i>CBZ</i>	0,45	0,56	0,78	0,63
<i>PRP</i>		-0,19	0,29	0,46
<i>CAF</i>			0,56	0,15
<i>ATL</i>				0,73

TABELA 4.6. Correlação entre as concentrações dos compostos estudados para o processo de peroxidação.

	<i>PRP</i>	<i>CAF</i>	<i>ATL</i>	<i>IBU</i>
<i>CBZ</i>	0,64	0,11	-0,35	0,82
<i>PRP</i>		0,34	-0,05	0,63
<i>CAF</i>			-0,26	0,12
<i>ATL</i>				-0,31

TABELA 4.7. Correlação entre as concentrações dos compostos estudados para o processo de fotoperoxidação.

	<i>PRP</i>	<i>CAF</i>	<i>ATL</i>	<i>IBU</i>
<i>CBZ</i>	0,93	0,90	0,96	0,95
<i>PRP</i>		0,80	0,99	0,92
<i>CAF</i>			0,88	0,93
<i>ATL</i>				0,95

TABELA 4.8. Correlação entre as concentrações dos compostos estudados para todos os processos.

	<i>PRP</i>	<i>CAF</i>	<i>ATL</i>	<i>IBU</i>
<i>CBZ</i>	0,93	0,92	0,95	0,79
<i>PRP</i>		0,86	0,92	0,80
<i>CAF</i>			0,89	0,76
<i>ATL</i>				0,75

4.2.2. Avaliação dos efeitos de fitotoxicidade em *Lactuca sativa*

Para avaliar os efeitos de toxicidade em *Lactuca sativa* foram considerados os índices de germinação e os comprimentos médios das radículas e dos hipocótilos. Para os testes serem considerados válidos, os experimentos de controle negativo devem apresentar índices de germinação acima de 90% e coeficientes de variação para as medidas de radícula e hipocótilo não superiores a 30% (SOBRERO; RONCO, 2004). Devido ao fato de as medidas de radícula terem apresentado variação um pouco superior a 30%, foram realizados testes periódicos para a verificação da viabilidade das sementes, que apresentaram variação inferior ao limite descrito.

A germinação foi determinada pela contagem do número de sementes germinadas em cada placa variando entre 87 e 97% de sementes germinadas, segundo dados apresentados na TABELA 4.9. O elevado número de sementes germinadas indica que não há um efeito tóxico agudo significativo para as sementes de *Lactuca sativa*. À exceção das sementes submetidas ao tratamento FP, todos os indivíduos apresentaram características, como formato e coloração, normais (FIGURA 4.13). As sementes submetidas ao tratamento FP produziram indivíduos com características bastante alteradas, como coloração verde-escuro/marrom das radículas, ramificação das radículas e hipocótilos retorcidos (FIGURA 4.14). A FIGURA 4.15 apresenta um comparativo entre um indivíduo normal e um indivíduo comprometido. As médias das medidas das radículas e hipocótilos foram calculadas considerando todos os indivíduos submetidos a um mesmo tratamento.

TABELA 4.9. Germinação e medidas de hipocótilos e radículas observados nos ensaios de fitotoxicidade. Valores expressos por média (desvio padrão).

<i>Tratamento</i>	<i>Germinação</i>	<i>Radícula/mm*</i>	<i>Hipocótilo/mm*</i>
Controle negativo	19,3 (0,6)	25,7 (10,0)	12,4 (3,6)
Controle positivo	0	-	-
A	17,3 (0,6)	24,9 (10,3)	14,1 (4,0)
B	18,3 (0,6)	23,7 (10,3)	16,6 (5,4)
F	18,3 (0,6)	23,5 (6,6)	11,0 (2,1)
P	19,0 (1,0)	22,1 (7,0)	10,9 (2,1)
FP	17,7 (1,5)	8,1 (3,0)	9,6 (3,0)

*n= 58 (CN); 52 (A); 55 (B); 55 (F); 57 (P); e 53 (FP).

FIGURA 4.5. Indivíduos de *Lactuca sativa* com características normais.



FIGURA 4.6. Indivíduos *Lactuca sativa* com características alteradas.



FIGURA 4.7. Comparação entre indivíduos de *Lactuca sativa* com características normais (esquerda) e alteradas (direita).



Para verificar a existências de efeitos de toxicidade crônica, as médias das medidas de radículas e hipocótilos foram avaliadas por meio de um teste T de *student* para duas médias com variâncias conhecidas e diferentes tamanhos amostrais. Embora o estudo dos comprimentos dos hipocótilos (TABELA 4.10) não tenha sido conclusivo, o estudo dos comprimentos das radículas (TABELA 4.11) indica a possível formação de produtos de elevada toxicidade crônica para os indivíduos de *Lactuca sativa* durante o processo de fotoperoxidação, que apresentou uma média bastante diferente quando comparados aos outros tratamentos. Quando comparado ao tratamento de controle, o tratamento P apresentou uma média significativamente diferente a um nível de confiança de 95%, contudo, quando se considera o tratamento A como referência, não existe diferença significativa entre as médias, isto é, o efeito tóxico crônico observado para as mostras submetidas aos produtos de degradação do processo de peroxidação não foi significativamente diferente ($p=\alpha=0,05$) ao apresentado pelos fármacos sem tratamento. Além disso, é possível inferir que os produtos de degradação potencialmente tóxicos não foram, em sua maioria, derivados do diclofenaco, uma vez que o tratamento F não apresentou resultados

significativamente diferentes dos resultados observados para o controle ou para o tratamento A.

TABELA 4.10. Teste t de comparação para as médias das medidas de hipocótilo a um nível de confiança de 95% (t=2,0).

	A	B	F	P	FP
CN	-2,3	-4,9	2,5	2,8	4,5
A		-2,8	5,0	5,3	6,5
B			7,2	7,5	8,3
F				0,3	2,8
P					2,6

n= 58 (CN); 52 (A); 55 (B); 55 (F); 57 (P); e 53 (FP).

TABELA 4.11. Teste t de comparação para as médias das medidas de radícula a um nível de confiança de 95% (t=2,0).

	A	B	F	P	FP
CN	0,4	1,0	1,4	2,3	12,4
A		0,6	0,8	1,7	11,5
B			0,1	1,0	10,6
F				1,1	15,7
P					13,5

n= 58 (CN); 52 (A); 55 (B); 55 (F); 57 (P); e 53 (FP).

Ainda foram calculados, para efeito de maior clareza na apresentação dos dados, os valores de PRG, CRR e IG para cada um dos tratamentos. Os valores obtidos são apresentados na TABELA 4.12. e reforçam a hipótese de que apenas os indivíduos submetidos ao tratamento FP apresentam efeitos severos de toxicidade advindos da exposição às amostras de água submetidas ao processo de fotoperoxidação, que apresentou valor de IG abaixo de 40%.

TABELA 4.12. Porcentagem relativa de germinação (PRG), crescimento relativo da radícula (CRR) e índice de germinação (IG) calculados para os experimentos de fitotoxicidade em *Lactuca sativa*. Valores expressos em porcentagem.

Tratamento	PRG	CRR	IG
A	90	97	87
B	95	92	88
F	95	91	87
P	98	86	84
FP	91	31	29

Estes resultados indicam que, apesar de promover a degradação de grande parte dos compostos, o processo de fotoperoxidação leva à formação de produtos de degradação fitotóxicos e, assim, potencialmente danosos para o ecossistema, podendo afetar a ictiofauna, considerando um cenário de lançamento

em corpos hídricos e à agricultura, considerando um cenário de reuso para a irrigação de culturas agrícolas.

5. PARTE 2: ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO EM ESTAÇÃO DE TRATAMENTO PILOTO

Nesta seção serão descritos os experimentos de degradação preliminares realizados na estação de tratamento piloto, situada na EPAR Capivari II, e no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do Departamento de Química da UFSCar. A proposta de realização destes experimentos foi a de subsidiar informações quanto ao comportamento dos compostos estudados, frente aos processos aplicados, em efluente tratado por sistema MBR.

5.1. METODOLOGIA

5.1.1. Área de Estudo

A Estação Produtora de Água de Reuso - EPAR Capivari II situa-se no município de Campinas e está sob a administração da Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento – SANASA, sendo uma das 25 estações de tratamento de esgoto gerenciadas pela empresa. A EPAR Capivari II atende uma população de cerca de 175 mil habitantes das regiões do Campo Grande e Ouro Verde. A região se destaca por apresentar muitos empreendimentos industriais e voltados para a alta tecnologia e estar próxima aos municípios de Hortolândia (polo tecnológico), Indaiatuba (polo industrial) e ao Aeroporto Internacional de Viracopos. A FIGURA 5.1. apresenta a uma imagem aérea da estrutura da EPAR - Capivari II.

A EPAR possui um dos mais modernos sistemas de tratamento de esgotos em todo o mundo, que combina a eficiência do tratamento biológico com processos de ultrafiltração em membranas. Ao chegar à estação, o afluente passa por sistemas de gradeamento para a remoção do material grosseiro, por desarenadores e por tanques de desoxigenação para então ser enviado ao tratamento biológico que consiste em um sistema misto de três etapas: a primeira em tanques anóxicos, a segunda em tanques de anaerobiose e a terceira em tanques de aeração com difusores de ar submersos. O tempo de residência médio em cada um dos tanques é de 6,5 horas, havendo a recirculação do lodo gerado ao final do processo para a

entrada (tanque anóxico) que favorece uma maior eficiência de remoção da DBO devido a diminuição da relação F/M (food/microorganisms). Nestes três primeiros tanques ocorrem a maior parte dos processos de remoção da carga de nutrientes e da matéria orgânica.

FIGURA 5.1. Vista aérea da EPAR - Capivari II.



1. Edifício da administração e laboratórios. 2. Tratamentos preliminar e primário. 3. Tanque anóxico com retorno de lodo. 4. Tanque anaeróbio. 5. Tanque aeróbio. 6. Sistema de membranas filtrantes. 7. Tratamento de lodo. 8. Galpão de armazenamento e sistema piloto para tratamentos complementares. 9. Rio Capivari.

Fonte: Prefeitura Municipal de Campinas (adaptado).

Concomitantemente ao processo de aeração, o esgoto é submetido ao processo de ultrafiltração em membrana. O sistema MBR da EPAR Capivari II emprega um conjunto de fibras ocas de $0,04 \mu\text{m}$ (retém grande parte dos coloides, incluindo vírus e bactérias) alocados em estruturas retangulares denominadas “módulos”, que são agrupadas em cassetes, que compõem o trem de processo (PAGOTTO et al., 2014). A EPAR conta com dois lotes modulares destinados à condução do tratamento com membranas filtrantes, cada um contendo três tanques e seis cassetes, com 48 módulos cada um, o equivalente a uma área superficial filtrante

de 72.000 m². O efluente resultante apresenta elevado grau de pureza (99,5%) e é destinado a tanques de armazenamento para o abastecimento e distribuição em caminhões como água de reuso. O excedente é encaminhado para as águas do Rio Capivari, corpo hídrico receptor da estação.

Além deste moderno sistema de tratamento de esgotos a EPAR Capivari II ainda conta com uma estação piloto (FIGURA 5.2) que visa melhorar ainda mais a qualidade do efluente final por meio da aplicação de um tratamento quaternário. A estação piloto da EPAR conta com um sistema de desinfecção UV, geração de ozônio e filtração em carvão ativado biológico. Isto faz com que a estação seja um ambiente singular para o estudo da dinâmica de remoção dos contaminantes emergentes em águas residuais. Como já discutido, estas três tecnologias apresentam promissores resultados na degradação de um vasto número de compostos, podendo apresentar efeitos de concomitância e sinergismo passíveis de serem verificados pelo sistema disponibilizado.

FIGURA 5.2. Estação piloto de tratamento complementar situada na EPAR - Capivari II



Fonte: Arquivo pessoal.

5.1.2. Reagentes

Reagente	Especificação
Acetona	Sigma-Aldrich Brasil Ltda. (São Paulo, Brasil), grau HPLC, mín. 99,9%
Atenolol	Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), mín. 96%
Atenolol comercial	Min. 95%
Atenolol d7	CND isotopes (Quebec, Canada), mín. 96%
Cafeína	Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), mín. 96%
Cafeína comercial	Min. 95%
Cafeína d3	CND isotopes (Quebec, Canada), mín. 96%
Carbamazepina	Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), mín. 96%
Carbamazepina comercial	Pílulas de 200 mg
Carbamazepina d10	CND isotopes (Quebec, Canada), mín. 96%
Catalase	Sigma-Aldrich Brasil Ltda. (São Paulo, Brasil), catalase obtida de fígado bovino, 2.000 - 5.000 U/mg
Diclofenaco	Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), mín. 96%
Diclofenaco comercial	Diclofenaco sódico, mín. 95%
Diclofenaco d4	CND isotopes (Quebec, Canada), mín. 96%
Fosfato bibásico de potássio	Synth (Diadema, Brasil), fosfato de potássio bibásico anidro P.A.
Fosfato monobásico de potássio	Synth (Diadema, Brasil), fosfato de potássio monobásico anidro P.A.
Hidróxido de amônio	Sigma-Aldrich Brasil Ltda. (São Paulo, Brasil), grau HPLC, mín. 28,0%

Reagente	Especificação
Ibuprofeno	Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), min. 96%
Ibuprofeno comercial	Min. 95%
Ibuprofeno d3	CND isotopes (Quebec, Canada), min. 96%
Metanol	Sigma-Aldrich Brasil Ltda. (São Paulo, Brasil), grau HPLC, mín. 99,9%
Peróxido de hidrogênio	Synth (Diadema, Brasil), peróxido de hidrogênio, mín. 29%
Propranolol	Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), min. 96%
Propranolol comercial	Cloridrato de propranolol, min. 95%
Propranolol d7	CND isotopes (Quebec, Canada), min. 96%
Sulfato de zinco	Hexis Científica (Jundiaí, Brasil), sulfato de zinco monoidratado.

5.1.3. Instrumentação

Equipamento	Especificação
Cromatógrafo a líquido acoplado a espectrômetro de massas	Waters Acquity® UPLC TQD ESI (Milford, EUA)
Coluna cromatográfica	Waters ACQUITY® UPLC BEH C18, 2.1 × 50 mm, 1.7 µm (Milford, EUA)
Medidor de pH	Digimed DM-2P (São Paulo, Brasil)
Balança analítica	Mettler-Toledo AG245 (Barueri, Brasil)
Analizador de carbono orgânico	Shimadzu TOC-L CPN/CPN (Tóquio, Japão)
Condutivímetro	MS Tecnopon mCA 150 (Piracicaba, Brasil)

Equipamento	Especificação
Lavadora Ultrassônica	UNIQUE USC-4800 (Indaiatuba, Brasil), freq. 40 MHz

5.1.4. Preparo de soluções

5.1.4.1. Soluções de padrões analíticos e padrões analíticos deuterados

As soluções dos padrões analíticos e deuterados foram preparadas e armazenadas de acordo com o descrito na seção 4.1.2.1.

5.1.4.2. Solução de fármacos comerciais

Foi preparada uma solução composta de fármacos pesando-se as seguintes massas de fármacos comerciais (em mg): 163 de ibuprofeno (IBU), 163 de cafeína (CAF), 409,5 de atenolol (ATL), 409,5 de cloridrato de propranolol (PRP) e 491,4 de diclofenaco (DIC) sódico. Carbamazepina (CBZ) foi extraída de comprimidos de 200 mg em acetona sob ação de ondas ultrassônicas e adicionada posteriormente para garantir uma concentração de $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente. Esta solução foi transferida integralmente para o dosador de contaminantes, com volume final de 18 L e vazão de $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

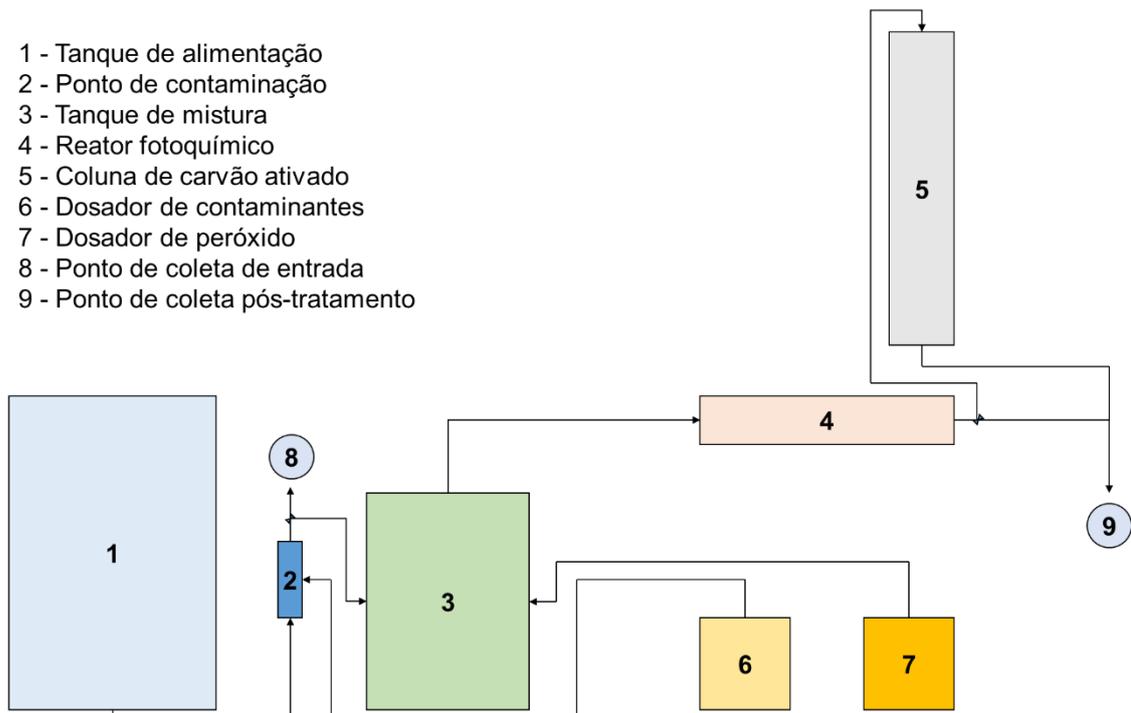
5.1.5. Ensaio de degradação

Os ensaios de degradação foram conduzidos em uma planta piloto de processos de tratamento avançados. Os processos empregados foram os de fotólise, peroxidação, fotoperoxidação e adsorção em leito de carvão ativado. A vazão média estimada da planta piloto foi de $350 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, de modo que as concentrações teóricas dos contaminantes, em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, fossem de 500 (CBZ), 300 (DIC), 250 (PRP e ATL) e 100 (CAF e IBU). Os tempos de contato durante os processos foram de 3 min para o reator fotoquímico e de 10 min para o leito de carvão ativado, quando empregados. A

FIGURA 5.3 ilustra a configuração simplificada da planta piloto. O sistema foi operado de maneira intermitente, sendo acionado apenas nos dias de realização dos ensaios.

Além destes compostos também foram inseridos os compostos: ácido diclorofenoxiacético (2,4 - D), ametrina, atrazina, diuron®, fipronil® e simazina, nas respectivas concentrações, em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, de 120,76; 22,46; 29,25; 13,38; 31,67; e 68,69². É necessário aqui a consideração da presença destes compostos dada a sua atuação nos ensaios de fitotoxicidade em *Lactuca sativa* discutidos na seção 5.2.3.

FIGURA 5.3. Ilustração da configuração da planta piloto.



5.1.6. Determinação de parâmetros físico-químicos

Para a determinação do teor de carbono orgânico total, alíquotas de 40 mL das amostras foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar e acidificadas com ácido fosfórico até pH=2 e refrigeradas para transporte. As análises foram feitas num analisador de carbono orgânico TOC-L (Shimadzu), pelo método de oxidação catalítica. Para a determinação do pH, condutividade elétrica e potencial de redução, as amostras foram acondicionadas em tubos de polipropileno e refrigeradas para

² Informação fornecida pela candidata ao doutoramento Me. Jéssyca Ferreira de Medeiros, Instituto de Química - UNICAMP.

transporte. O pH e o potencial de redução foram medidos com um pHmetro DM-2P (Digimed Instrumentação Analítica) e a condutividade elétrica foi medida com um condutivímetro mCA 150 (MS Tecnopon). As medidas de pH, E_H , COT e condutividade elétrica foram tomadas 24 h após a coleta na estação de tratamento piloto.

5.1.7. Preparo das amostras

Alíquotas de 15 mL foram acondicionadas em tubos de polipropileno e refrigeradas para transporte. Em um vial, foram transferidos 950 μL da amostra e 50 μL da solução de padrão interno e, em seguida, foi realizada uma filtração em filtro de PVDF 0,22 μm .

5.1.8. Determinações por meio de UPLC-MS/MS

As determinações analíticas foram realizadas por método cromatográfico gradiente utilizando a técnica de UPLC-MS/MS em equipamento modelo ACQUITY® UPLC acoplado a espectrômetro de massas de triplo quadrupolo modelo TQD (Waters, EUA) com ionização por eletronebulização (ESI) situado no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do Departamento de Química da UFSCar, com metodologia previamente validada por Grosseli (2016). A coluna utilizada foi uma coluna de fase reversa Acquity® UPLC BEH C18. A fase móvel empregada foi composta inicialmente em 80% de solução aquosa 0,05 % de hidróxido de amônio e 20% em metanol, com fluxo de 0,350 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. O volume de amostra a ser injetado foi de 10,0 μL e o tempo total da análise foi de 8 minutos.

5.1.9. Ensaios de fitotoxicidade em *Lactuca sativa*

Os ensaios de fitotoxicidade foram conduzidos conforme o procedimento descrito na seção 4.1.6. As placas de Petri foram identificadas por controle e tratamentos E, F, P, FP, PC e FPC, contendo um disco de papel filtro com diâmetro aproximado de 10 cm e com a adição posterior de 5 mL da amostra a ser testada. O

controle consiste na adição de efluente tratado por sistema MBR; o tratamento E consiste no influente da estação piloto fortificada com um mix de fármacos; os tratamentos F, P e FP consiste na adição de um mix de fármacos tratado pelos processos de fotólise, peroxidação e fotoperoxidação, respectivamente; e os tratamentos PC e FPC consistem na execução de uma etapa adicional de filtragem em leito de carvão ativado após os processos de peroxidação e fotoperoxidação.

5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1. Determinação dos parâmetros físico-químicos

As medidas tomadas para os parâmetros físico-químicos são apresentadas na TABELA 5.1. É possível observar uma pequena diminuição no teor de carbono orgânico total para os processos PC, FP e FPC enquanto para o processo de peroxidação essa remoção chegou a 55% em relação à entrada (E), indicando a oxidação de uma maior parcela da matéria orgânica.

A condutividade elétrica mostrou uma tendência de aumento para todos os processos em relação à entrada, algo esperado em função da mineralização da matéria orgânica. O valor mais destacado, referente ao processo de fotoperoxidação, foi devido a uma adição equivocada de bissulfito de sódio durante a amostragem, o que não foi passível de correção em virtude de o bissulfito ter sido consumido e gerado outras espécies, hipótese corroborada pelo menor potencial redox observado.

TABELA 5.1. Medidas tomadas para os parâmetros físico-químicos avaliados. Valores expressos por média (desvio padrão).

	<i>COT</i>	<i>pH</i>	E_H/mV	<i>Cond./$\mu S \cdot cm^{-1}$</i>
<i>E</i>	15,7 (0,7)	6,3 (0,1)	233,0 (2,6)	374,5 (18,7)
<i>F</i>	16,3 (0,2)	6,8 (0,0)	254,0 (3,0)	388,5 (14,5)
<i>P</i>	7,0 (0,1)	6,8 (0,0)	288,7 (1,5)	414,5 (6,8)
<i>PC</i>	13,2 (0,4)	7,1 (0,1)	279,3 (7,4)	433,8 (7,7)
<i>FP</i>	12,8 (0,7)	7,1 (0,0)	215,7 (2,1)	683,7 (16,9)
<i>FPC</i>	13,9 (0,0)	7,0 (0,1)	231,7 (2,1)	459,0 (12,6)

5.2.2. Avaliação da eficiência de remoção dos contaminantes emergentes

Como ilustrado na TABELA 5.2, os maiores valores de remoção foram observados para os tratamentos em que se adicionou a etapa de adsorção em leito de carvão ativado, com uma eficiência acima de 97% para todos os compostos avaliados. O processo de fotólise foi o que apresentou a menor eficiência de remoção, o que se dá em virtude da resiliência da maior parte dos compostos frente a excitação por luz ultravioleta, como discutido na seção 4.2.1., e resistência à oxidação por espécies fotossensíveis.

A oxidação dos contaminantes pela adição de peróxido resultou numa remoção bastante significativa, entre 60,2% (CBZ) e 83,4% (DIC). Uma das hipóteses para esta elevada eficiência de remoção, e em contraponto aos experimentos realizados em bancada, é a ausência da adição de catalase para consumir o peróxido e interromper as reações de oxidação durante o transporte. Uma outra possibilidade seria a ocorrência da oxidação dos compostos por intermédio de produtos da oxidação parcial da matéria orgânica pelo peróxido de hidrogênio, o que é suportado pela diminuição observada para os teores de COT. GUERARD *et al.* (2009) descreve em seu trabalho a influência da matéria orgânica na degradação de contaminantes em água empregando amostras de ácidos fúlvicos oriundas de diferentes sistemas aquáticos.

O processo de fotoperoxidação alcançou índices de remoção similares aos observados para o processo de peroxidação, contudo não se observou a mesma tendência de diminuição nos teores de carbono orgânico total, indicando um rápido consumo do peróxido na oxidação dos contaminantes e da matéria orgânica concomitantemente. Os valores de remoção para os processos de peroxidação e fotoperoxidação indicam ainda que a concentração de peróxido de hidrogênio pode ter sido o fator limitante para a eficiência de remoção dos contaminantes.

TABELA 5.2. Remoção média dos compostos estudados pela estação piloto. Valores expressos por média (desvio padrão).

Processo	Composto					
	CBZ	PRP	ATL	CAF	DIC	IBU
F	0,0 (4,5)	4,1 (3,2)	-0,8 (5,6)	4,7 (1,0)	99,1 (0,0)	9,6 (1,9)
P	60,2 (3,7)	70,9 (0,1)	71,0 (1,3)	69,2 (1,2)	83,5 (1,1)	68,4 (0,7)
PC	98,9 (0,7)	98,8 (0,8)	98,9 (0,7)	97,1 (1,0)	99,3 (1,1)	99,6 (0,5)
FP	59,5 (3,9)	76,6 (1,5)	70,9 (1,0)	62,6 (4,0)	100*	73,2 (0,90)
FPC	99,3 (0,0)	99,6 (0,0)	99,5 (0,0)	97,8 (0,1)	100*	100*

*<LD

A maior eficiência associada à adição da etapa de filtração em leito de CA é plenamente justificada em função do caráter hidrofóbico da maior parte dos compostos de interesse, conforme apresentado na seção 2.7, favorecendo a migração dos contaminantes da fase aquosa para a fase sólida. Contudo, os valores de remoção de COT foram similares aos observados para o processo FP, sugerindo que não há uma maior eficiência do leito de CA na remoção da MO em geral.

Os dados apresentados na TABELA 5.3 mostram as correlações entre as medidas de concentração dos analitos e as medidas dos parâmetros físico-químicos. A partir destes dados é possível determinar que, a princípio, qualquer um dos compostos poderia ser empregado como um marcador para monitorar a eficiência de remoção pelos tratamentos empregados em função da elevada correlação entre seus valores de concentração. A carbamazepina se destaca sobremaneira por apresentar um perfil de persistência frente aos tratamentos clássicos, elevada fotoestabilidade e termoestabilidade (ZHANG; GEISSEN; GAL, 2008).

TABELA 5.3. Correlação entre as medidas realizadas para os experimentos da estação piloto.

	<i>PRP</i>	<i>ATL</i>	<i>CAF</i>	<i>DIC</i>	<i>IBU</i>	<i>COT</i>	<i>pH</i>	E_H	<i>Cond.</i>
<i>CBZ</i>	0,99	0,99	0,99	0,58	0,99	0,42	-0,72	-0,19	-0,32
<i>PRP</i>		1,00	0,99	0,63	1,00	0,49	-0,77	-0,16	-0,43
<i>ATL</i>			1,00	0,60	1,00	0,50	-0,74	-0,19	-0,39
<i>CAF</i>				0,61	0,99	0,49	-0,73	-0,23	-0,33
<i>DIC</i>					0,65	0,23	-0,89	-0,19	-0,40
<i>IBU</i>						0,46	-0,79	-0,18	-0,41
<i>COT</i>							-0,23	-0,55	-0,12
<i>pH</i>								0,06	0,62
<i>EH</i>									-0,54

Considerando a adição equivocada de bissulfito de sódio nas amostras submetidas ao processo fotoperoxidação, foi realizado um novo cálculo de correlação entre as variáveis excluindo-se os dados das amostras FP. Os resultados obtidos, apresentados na TABELA 5.4, apontam para uma forte correlação entre as variáveis de concentração dos analitos e a condutividade elétrica do efluente, sugerindo a possibilidade de monitorar o processo de tratamento pela medida de condutividade do efluente, o que não implica, diretamente, que o aumento na condutividade elétrica seja devido à diminuição da concentração destes contaminantes.

TABELA 5.4. Correlação entre as medidas realizadas após desconsideração das amostras FP.

	PRP	ATL	CAF	DIC	IBU	COT	pH	E_H	Cond.
CBZ	0,99	0,99	0,99	0,59	1,00	0,42	-0,77	-0,29	-0,89
PRP		1,00	1,00	0,61	1,00	0,49	-0,78	-0,35	-0,88
ATL			1,00	0,58	1,00	0,50	-0,75	-0,34	-0,88
CAF				0,61	1,00	0,49	-0,78	-0,35	-0,88
DIC					0,64	0,23	-0,89	-0,42	-0,63
IBU						0,46	-0,81	-0,34	-0,90
COT							-0,23	-0,72	-0,26
pH								0,44	0,78
EH									0,10

5.2.3. Avaliação dos ensaios de fitotoxicidade em *Lactuca sativa*

Para avaliar os efeitos de toxicidade, em *Lactuca sativa*, do efluente da planta piloto foram considerados os índices de germinação e os comprimentos médios das radículas e dos hipocótilos. Para os testes serem considerados válidos, os experimentos de controle negativo devem apresentar índices de germinação acima de 90% e coeficientes de variação para as medidas de radícula e hipocótilo não superiores a 30% (SOBRERO; RONCO, 2004).

O índice de germinação foi determinado pela contagem do número de sementes germinadas em cada placa variando entre 80 e 95% de sementes germinadas, segundo dados apresentados na TABELA 5.5. O elevado índice de germinação indica que não há um efeito tóxico agudo significativo para as sementes de *Lactuca sativa*, contudo, os indivíduos sujeitos aos tratamentos E, F, P e FP, apresentaram alterações consideráveis em função da presença dos contaminantes, sobretudo herbicidas como o 2,4-D, que apresentam efeitos de fitotoxicidade extremos para os indivíduos de *Lactuca sativa* (DA SILVA et al., 2017). As FIGURAS de 5.4 a 5.10 apresentam as fotografias dos indivíduos de *Lactuca sativa* para alguns dos experimentos.

TABELA 5.5. Germinação e medidas de hipocótilos e radículas observados nos ensaios de fitotoxicidade. Valores expressos por média (desvio padrão).

Tratamento	Germinação	Radícula/mm*	Hipocótilo/mm*
Controle	18,7 (0,6)	37,7 (8,9)	28,4 (4,9)
E	19,0 (0,0)	4,6 (1,5)	12,8 (4,1)
F	18,7 (1,2)	5,1 (1,8)	10,4 (3,0)
P	16,0 (1,0)	10,6 (3,5)	19,6 (6,9)
FP	18,3 (0,6)	9,5 (2,4)	20,3 (6,5)
PC	18,3 (1,2)	27,8 (8,7)	33,2 (7,5)
FPC	17,0 (1,0)	28,2 (9,8)	33,1 (6,8)

*n= 56 (C); 57 (E); 56 (F); 48 (P); 55 (FP); 55 (PC) e 51 (FPC).

FIGURA 5.4. Indivíduos *Lactuca sativa* submetidos ao experimento de controle.



FIGURA 5.5. Indivíduos *Lactuca sativa* submetidos ao tratamento E.



FIGURA 5.6. Indivíduos *Lactuca sativa* submetidos ao tratamento F.



FIGURA 5.7. Indivíduos *Lactuca sativa* submetidos ao tratamento P.



FIGURA 5.8. Indivíduos *Lactuca sativa* submetidos ao tratamento FP.



FIGURA 5.9. Indivíduos *Lactuca sativa* submetidos ao tratamento PC.



FIGURA 5.10. Indivíduos *Lactuca sativa* submetidos ao tratamento FPC.



Para verificar a existências de efeitos de toxicidade crônica, as médias das medidas de radículas e hipocótilos foram avaliadas por meio de um teste T de *student* para duas médias com variâncias conhecidas e diferentes tamanhos amostrais. O estudo das medidas de hipocótilo (TABELA 5.6) novamente não contribuiu muito para a avaliação dos efeitos de toxicidade nos indivíduos de *Lactuca sativa*, de modo que foi possível inferir apenas que indivíduos sujeitos aos tratamentos P e FP apresentam características similares. De maneira análoga esse perfil de semelhança foi observado entre os tratamentos PC e FPC. Já o estudo das medidas de radículas (TABELA 5.7) indica que o processo de fotólise não contribuiu para a remoção de compostos potencialmente nocivos para os indivíduos de *Lactuca sativa* ou levaram à formação de subprodutos igualmente deletérios. Verifica-se uma diminuição significativa na toxicidade quando aplicados os processos de peroxidação e fotoperoxidação, o que pode ser devido à diminuição nas concentrações de herbicidas, como o 2,4-D, mas limitada pela geração de subprodutos oriundos da degradação dos demais contaminantes, como a formação da acridina a partir da carbamazepina. Houve uma redução ainda maior quando realizada a etapa adicional de adsorção em leito de carvão ativado, embora a qualidade do efluente final, em termos de avaliação da fitotoxicidade em indivíduos de *Lactuca sativa* tenha sido ligeiramente inferior ao afluente oriundo do tratamento MBR. Contudo, é necessário destacar que essa observação pode não se estender a um efluente que não tenha sido previamente fortificado.

TABELA 5.6. Teste t de comparação para as médias das medidas de hipocótilo a um nível de confiança de 95% (t=2,0).

	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>PC</i>	<i>FPC</i>
<i>C</i>	18,7	24,0	7,6	7,5	-4,0	-4,2
<i>E</i>		3,7	-6,3	-7,3	-17,9	-19,1
<i>F</i>			-9,1	-10,4	-21,1	-22,8
<i>P</i>				-0,5	-9,5	-9,8
<i>FP</i>					-9,6	-9,9
<i>PC</i>						0,1

*n= 56 (C); 57 (E); 56 (F); 48 (P); 55 (FP); 55 (PC) e 51 (FPC).

TABELA 5.7. Teste t de comparação para as médias das medidas de radícula a um nível de confiança de 95% (t=2,0).

	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>PC</i>	<i>FPC</i>
<i>C</i>	27,6	26,9	19,8	22,7	6,0	5,3
<i>E</i>		-1,5	-11,6	-12,6	-19,7	-17,9
<i>F</i>			-10,3	-10,8	-19,1	-17,3
<i>P</i>				2,0	-12,8	-11,7
<i>FP</i>					-15,0	-13,7
<i>PC</i>						-0,2

*n= 56 (C); 57 (E); 56 (F); 48 (P); 55 (FP); 55 (PC) e 51 (FPC).

Ainda foram calculados, para efeito de maior clareza na apresentação dos dados, os valores de PRG, CRR e IG para cada um dos tratamentos. Os valores obtidos são apresentados na TABELA 5.8. É possível verificar que os indivíduos submetidos às amostras E, F, P e FP apresentaram efeitos fitotóxicos severos, o que se associa a maior concentração esperada de herbicidas, enquanto os indivíduos submetidos às amostras PC e FPC apresentaram efeitos fitotóxicos leves, o que pode ter ocorrido em função da maior remoção dos compostos deletérios pelo leito de carvão ativado.

TABELA 5.8. Porcentagem relativa de germinação (PRG), crescimento relativo da radícula (CRR) e índice de germinação (IG) calculados para os experimentos de fitotoxicidade em *Lactuca sativa* da estação piloto. Valores expressos em porcentagem.

<i>Tratamento</i>	<i>PRG</i>	<i>CRR</i>	<i>IG</i>
<i>E</i>	102	12	13
<i>F</i>	100	14	14
<i>P</i>	86	28	24
<i>FP</i>	98	25	25
<i>PC</i>	98	74	72
<i>FPC</i>	91	75	68

Estes resultados indicam que a água de reuso oriunda de processos oxidativos avançados perde carga orgânica referente a contaminantes emergentes. Para fins de irrigação, poderia ser viável a adição de uma etapa de adsorção em leito de carvão ativado para a remoção da carga de contaminantes remanescente ou dos produtos de degradação potencialmente tóxicos formados e a avaliação da necessidade de remoção de sais por técnicas de osmose reversa. Em consonância, é possível que apenas o leito de carvão ativado exerça a função principal de remoção, podendo os processos oxidativos avançados serem empregados na diminuição do tamanho das moléculas de contaminantes resultando no aumento da eficiência do leito de carvão e no seu tempo de vida até a saturação.

6. CONCLUSÃO

Frente ao exposto, é possível afirmar que os processos oxidativos avançados apresentam um grande potencial para a remoção dos contaminantes emergentes estudados, quando presentes no esgoto sanitário, principalmente considerando o perfil de persistência exibido por grande parcela das substâncias inseridas nesta classe de compostos. Sobretudo, destaca-se a eficiência de remoção para a carbamazepina, que apresenta recalcitrância e possui mecanismos de regeneração a partir de seus metabólitos, ocasionando o aumento de sua concentração nas ETE.

Apesar de apresentar elevada eficiência, a fotoperoxidação de contaminantes emergentes em água levou à formação de produtos com maior potencial de toxicidade do que as substâncias precursoras, sugerindo a necessidade de um tratamento complementar para a remoção destes produtos de degradação. Em contrapartida, quando aplicado em efluente de ETE fortificado, o processo de fotoperoxidação promoveu a remoção dos contaminantes ao passo que também promoveu uma moderada redução na toxicidade ao fim do processo, possivelmente em função da degradação dos herbicidas.

Embora a peroxidação não tenha promovido a remoção dos contaminantes emergentes em água ultrapura, foi possível verificar uma redução significativa de suas concentrações na matriz proveniente da ETE, uma vez que a carga de MO remanescente pode ter atuado como intermediária nos processos de oxidação, promovendo também uma ligeira redução no potencial de toxicidade do efluente. Este comportamento é obscuro e merecedor de investigação em trabalhos futuros.

A adsorção em leito de CA, empregada na estação piloto, contribuiu sobremaneira para a remoção dos contaminantes contemplados neste estudo e dos herbicidas responsáveis pela inibição do desenvolvimento dos indivíduos de *L. sativa*. Isto sugere que a adsorção direta em leito de CA oferece uma maior vantagem tanto pela facilidade de remoção dos compostos quanto pela ausência de formação de produtos de degradação. Em relação à combinação da adsorção em carvão ativado com outros processos, é possível que tenha ocorrido concomitantemente a adsorção dos produtos de degradação, o que se sugere investigar em estudos futuros.

Os dados obtidos indicam a possibilidade de monitoramento do processo pelos valores de condutividade elétrica pré e pós-tratamento. Apesar de não ter se estabelecido uma relação de causalidade entre a diminuição da concentração dos contaminantes emergentes e a condutividade elétrica, é possível inferir que a mineralização da matéria orgânica seja a responsável por esse incremento. Sugere-se, em trabalhos futuros, uma investigação mais profunda acerca desta relação.

Com exceção do diclofenaco, ambos os compostos poderiam ser considerados marcadores da eficiência de remoção de fármacos por POA, por apresentarem alta correlação entre os perfis de remoção. A carbamazepina se destaca pelo perfil de concentração persistente ao longo do tratamento clássico, fotoestabilidade e termoestabilidade.

Cabe destacar ainda que o tratamento de efluentes não consiste em um único processo, mas sim uma cadeia de processos com finalidades distintas e complementares. Desta forma, não se sugere neste trabalho a escolha por um ou outro processo para a remoção de contaminantes emergentes e sim a melhor configuração possível para um sistema multibarreira, em que cada processo aplicado corresponde a uma barreira, física-ou química, frente aos diferentes contaminantes presentes na matriz.

Por motivos de segurança e visando o bem-estar e a saúde coletiva durante o período de pandemia imposto pela SARS-COV2, não foi possível a realização dos ensaios de degradação por ozonólise, os quais seriam realizados no LabPOX - FEC/UNICAMP e houve o comprometimento da realização dos estudos em bancada e na planta piloto considerando as concentrações reais dos analitos, em função de as análises ocorrerem no Laboratório Paracelsus - IQ/UNICAMP. Sugere-se a realização destes ensaios em trabalhos futuros, de modo a estabelecer uma relação mais próxima à realidade quanto à eficiência de remoção para concentrações menores e os efeitos de toxicidade dos produtos de degradação originados.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, R. Á. M. **Extração Em Fase Sólida (Spe) E Microextração Em Fase Sólida (Spme) Para Análise De Agrotóxicos Em Água Potável**. 2019. Monografia - Química—[s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2019.

ALHARBI, S. K. et al. Photolysis and UV/H₂O₂ of diclofenac, sulfamethoxazole, carbamazepine, and trimethoprim: Identification of their major degradation products by ESI–LC–MS and assessment of the toxicity of reaction mixtures. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 112, p. 222–234, 2017.

BARBOSA, I. M. et al. Removal of nitrogen and organic matter in a submerged-membrane bioreactor operating in a condition of simultaneous nitrification and denitrification. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 304, abr. 2016.

BRASIL. **Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005**Diário Oficial da UniãoBrasília, 2005.

BRASIL. **Resolução CNRH Nº 54, de 24 de novembro de 2005**Diário Oficial da UniãoBrasília, 2006.

BRASIL. **Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011**Diário Oficial da UniãoBrasília, 2011a.

BRASIL. **Resolução CNRH Nº 121, de 16 de dezembro de 2010**Diário Oficial da UniãoBrasília, 2011b.

BRASIL. **Estimativas da População Residente no Brasil e Unidades da Federação Com Data de Referência em 1º de Julho de 2018**. Brasília: [s.n.].

BRASIL. **Relação Nacional de Medicamentos Essenciais: Rename 2020**. 1. ed. Brasília, Brasil: [s.n.].

BRASIL. **Farmacopeia Brasileira Volume II – Monografias Insumos Farmacêuticos e Especialidades**. 6. ed. Brasília, Brasil: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2019b. v. 2

BRASIL. **Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021**Diário Oficial da UniãoBrasília, Brasil, 2021.

BRASIL; SCMED., S. E. DA C. DE R. DO M. DE M.-. **Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico 2019/20**. 5. ed. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2021.

BUCKERIDGE, M.; RIBEIRO, W. C. **Livro branco da água. A crise hídrica na Região Metropolitana de São Paulo em 2013-2015: Origens, impactos e soluções**. São Paulo: Instituto de Estudos Avançados, 2018.

CABAL, L. F. R.; NETO, Á. J. DOS S. **Microtécnicas de extração líquido-líquido :**

Automatização e seu acoplamento com cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massas. 2019. Tese de doutorado - Química Analítica e Inorgânica—[s.l.] Universidade de São Paulo, 2019.

CABAN, M. et al. Determination of pharmaceutical residues in drinking water in Poland using a new SPE-GC-MS(SIM) method based on Speedisk extraction disks and DIMETRIS derivatization. **Science of the Total Environment**, v. 538, p. 402–411, 2015.

CAMPANHA, M. B. et al. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 10, p. 7936–7947, 2015.

CARDOSO, L. V. et al. Optimization and validation of a method using SPE and LC-APCI-MS/MS for determination of pharmaceuticals in surface and public supply water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 10, p. 1944–1952, 2011.

CAVALCANTI, V. DE O. M. et al. Treatment of the drugs atenolol and propranolol by advanced oxidation processes, a kinetic approach, toxicity effects on seeds, and chromatographic analysis. **Chemical Papers**, v. 75, n. 8, p. 4391–4403, 2021.

CHEN, Y. et al. Indirect photodegradation of amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 8, p. 2760–2765, 2009.

CHERNICHARO, C. A. DE L. **Anaerobic Reactors**. 4. ed. Londres: IWA Publishing, 2007.

COMITÊS PCJ. **Relatório da Situação dos Recursos Hídricos 2018. UGRHI 05 - BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ**. [s.l.: s.n.].

CONSÓRCIO PROFILL-RHAMA. **Relatório Final - Plano de Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí 2020-2035**. Piracicaba, Brasil: Consórcio Profill-Rhama, 2020.

DA SILVA, J. C. C. et al. Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: Characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 49, n. 2, p. 145–153, 2014.

DA SILVA, P. V. et al. Efeitos fitotóxicos sobre a cultura do alface ocasionados pela deriva simulada de herbicidas utilizados no milho. **Revista Ensaios Pioneiros**, v. 1, n. 1, p. 1–13, 19 dez. 2017.

DE SOUSA, D. N. R. **Ocorrência e distribuição de contaminantes emergentes na bacia hidrográfica do Rio Jundiaí - São Paulo**. 2015. Tese de Doutorado - Química—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2015.

DE SOUSA, D. N. R. et al. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of antibiotics from aqueous solutions onto powdered zeolites. **Chemosphere**, v. 205, p. 137–146, 2018a.

DE SOUSA, D. N. R. et al. Spatio-temporal evaluation of emerging contaminants and their partitioning along a Brazilian watershed. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 5, p. 4607–4620, 2018b.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167–176, 2015.

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

DONG, R. RAN et al. Complete feminization of catfish by feeding *Limnodilus*, an annelid worm collected in contaminated streams. **Environmental Research**, v. 133, p. 371–379, 2014.

ESCOBAR, G. C. J. Padrões sinóticos associados a ondas de frio na cidade de São Paulo. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 22, n. 2, p. 241–254, 2007.

EURACHEM NEDERLAND. **Guia para qualidade em química analítica**. Brasília: SENAI/DN, 2005.

FERGUSON, L. R.; DENNY, W. A. The genetic toxicology of acridines. **Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology**, v. 258, n. 2, p. 123–160, set. 1991.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, 2014.

FUNDAÇÃO AGÊNCIA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO ALTO TIETÊ. **Relatório De Situação Dos Recursos Hídricos Bacia Hidrográfica Do Alto Tietê -Ugrhi-06**. São Paulo: [s.n.].

GAO, Y. QIONG et al. UV-activated persulfate oxidation of sulfamethoxypyridazine: Kinetics, degradation pathways and impact on DBP formation during subsequent chlorination. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, n. March, p. 706–715, 2019.

GHERNAOUT, D.; ELBOUGHDIRI, N.; ALGHAMDI, A. Direct Potable Reuse: The Singapore NEWater Project as a Role Model. **OALib**, v. 06, n. 12, p. 1–10, 2019.

GHIME, D.; GHOSH, P. Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds. **Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects**, p. 1–12, 2020.

GOLAN-ROZEN, N. et al. Transformation Pathways of the Recalcitrant Pharmaceutical Compound Carbamazepine by the White-Rot Fungus *Pleurotus ostreatus*: Effects of Growth Conditions. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 20, p. 12351–12362, 2015.

GOMES, A. et al. Antioxidant activity of β -blockers: An effect mediated by

scavenging reactive oxygen and nitrogen species? **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, v. 14, n. 13, p. 4568–4577, 2006.

GROSSELI, G. M. **Contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto aeróbia e anaeróbia**. 2016. Tese de Doutorado - Química—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2016.

GUERARD, J. J. et al. The role of fulvic acid composition in the photosensitized degradation of aquatic contaminants. **Aquatic Sciences**, v. 71, n. 2, p. 160–169, 2009.

GUIMARÃES, J. R. Processos Oxidativos Avançados. **Revista TAE**, v. 01, p. 32–36, 2013.

GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A. Tratando nossos esgotos: Processos que imitam a natureza. **Química Nova na Escola**, p. 19–30, 2001.

HILL, A. J. et al. Zebrafish as a model vertebrate for investigating chemical toxicity. **Toxicological Sciences**, v. 86, n. 1, p. 6–19, 2005.

HUANG, J.; ZHANG, H. Mn-based catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review. **Environment International**, v. 133, n. August, p. 105141, 2019.

IORHEMEN, O. T. et al. Simultaneous organics and nutrients removal in side-stream aerobic granular sludge membrane bioreactor (AGMBR). **Journal of Water Process Engineering**, v. 21, n. November 2017, p. 127–132, 2018.

JACOBI, P. R.; CIBIM, J. C.; SOUZA, A. N. Crise da água na região metropolitana de São Paulo – 2013/2015. **GEOUSP: Espaço e Tempo (Online)**, v. 19, n. 3, p. 422, 2015.

JACOBS, L. E. et al. Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water. **Water Research**, v. 45, n. 15, p. 4449–4458, 2011.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189–207, 2018.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 363–380, 2009.

KHAN, M. A. et al. Can membrane bioreactor be a smart option for water treatment? **Bioresource Technology Reports**, v. 4, n. September, p. 80–87, 2018.

KHAN, N. A. et al. Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants- A critical review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 122, p. 115744, 2020.

KIM, S. et al. Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, n. November

2017, p. 896–914, 2018.

KOVACIC, M. et al. UV photolysis of diclofenac in water; kinetics, degradation pathway and environmental aspects. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 15, p. 14908–14917, 2016.

LANDI, M. et al. Phytotoxicity, morphological, and metabolic effects of the sesquiterpenoid nerolidol on arabidopsis thaliana seedling roots. **Plants**, v. 9, n. 10, p. 1–19, 2020.

LEVERENZ, H. L.; TCHOBANOGLOUS, G.; ASANO, T. Direct potable reuse: A future imperative. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 1, n. 1, p. 2–10, 2011.

LIBERSKI, P. P.; IRONSDIE, J. W. Prion Diseases. In: **Neurobiology of Brain Disorders**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 356–374.

LIU, Q. T.; WILLIAMS, H. E. Kinetics and degradation products for direct photolysis of β -blockers in water. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 803–810, 2007.

LOPES, D. V et al. **Germination index as a tool to assess phytotoxicity of olive mill solid wastes**CyprusLimassol, 2016.

LÓPEZ-RUIZ, S. et al. Acceptance of direct potable water reuse for domestic purposes: evidence from southern Spain. **International Journal of Water Resources Development**, v. 37, n. 5, p. 772–792, 2021.

LUO, S. et al. UV direct photolysis of sulfamethoxazole and ibuprofen: An experimental and modelling study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 343, p. 132–139, 2018.

MARTÍN-POZO, L. et al. Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. **Talanta**, v. 192, p. 508–533, 2019.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MENDES, P. M. et al. Phytotoxicity test in check: Proposition of methodology for comparison of different method adaptations usually used worldwide. **Journal of Environmental Management**, v. 291, n. May, 2021.

MERCER, R. C. C. et al. Prion Diseases. In: **The Molecular and Cellular Basis of Neurodegenerative Diseases**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 23–56.

MERCK. **Ficha de informação de segurança de produto químico**. São Paulo: [s.n.].

MIERZWA, J. C. **O uso racional e o reúso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria – estudo de caso da Kodak Brasileira**. 2002. Tese de Doutorado - Engenharia Hidráulica e Saneamento—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2002.

- MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.
- MOKH, S. et al. Innovative SPE-LC-MS/MS technique for the assessment of 63 pharmaceuticals and the detection of antibiotic-resistant-bacteria: A case study natural water sources in Lebanon. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 830–841, 2017.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.
- MORAES, G. H. **Cinética de fotodegradação natural de contaminantes emergentes em ETE aeróbia**. 2019. Dissertação de Mestrado - Química—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2019.
- MOREIRA, B. J.; YOKOYA, J. M. C.; GAITANI, C. M. DLLME fundamentos, aplicações, inovações análise biológica. **Scientia Chromatographica**, v. 6, n. 3, p. 186–204, 2014.
- MORROW, C. P. et al. Integrating an aerobic/anoxic osmotic membrane bioreactor with membrane distillation for potable reuse. **Desalination**, v. 432, n. September 2017, p. 46–54, 2018.
- NAIDU, R. et al. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350–357, 2016.
- NORRIS, D. O.; BOLDEN, A. L.; VAJDA, A. M. The occurrence of intersex fishes in Boulder Creek, Colorado, is a recent phenomenon. **General and Comparative Endocrinology**, v. 265, p. 56–60, 2018.
- NOVOTNY, E. H. et al. Biochar: Carbono pirogênico para uso agrícola - Uma revisão crítica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 2, p. 321–344, 2015.
- NUR, T. et al. Struvite production using membrane-bioreactor wastewater effluent and seawater. **Desalination**, v. 444, n. July, p. 1–5, 2018.
- OTHMANI, A. et al. Biochar and activated carbon derivatives of lignocellulosic fibers towards adsorptive removal of pollutants from aqueous systems: Critical study and future insight. **Separation and Purification Technology**, v. 274, n. March, 2021.
- PAGOTTO, R. et al. SANASA Capivari II - The first full-scale municipal membrane bioreactor in Latin America. **Water Science and Technology**, v. 70, n. 2, p. 272–278, 2014.
- PAMPURO, N. et al. Phytotoxicity and chemical characterization of compost derived from pig slurry solid fraction for organic pellet production. **Agriculture (Switzerland)**, v. 7, n. 11, p. 1–10, 2017.
- PANTANO, G. et al. Toxicity of the sawdust used for phosphorus recovery in a eutrophic reservoir: experiments with *Lactuca sativa* and *Allium cepa*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 14, p. 18276–18283, 2021.

- PENG, M. et al. Photo-degradation ibuprofen by UV/H₂O₂ process: Response surface analysis and degradation mechanism. **Water Science and Technology**, v. 75, n. 12, p. 2935–2951, 2017.
- PENNACCHIO, M.; JEFFERSON, L. V.; HAVENS, K. Arabidopsis thaliana: A New Test Species for Phytotoxic Bioassays. **Journal of Chemical Ecology**, v. 31, n. 8, p. 1877–1885, 21 ago. 2005.
- PEREZ, M. Â. F. Validação De Métodos Analíticos: Como Fazer? Por Que Ela É Importante? Por Que Ela É Importante. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, v. 22, p. 3, 2010.
- PETROVIC, M.; RADJENOVIC, J.; BARCELO, D. Advanced Oxidation Processes (AOPs) Applied for Wastewater and Drinking Water Treatment. Elimination of Pharmaceuticals. **The Holistic Approach to Environment**, v. 1, p. 63–74, 2011.
- PRIAC, A.; BADOT, P. M.; CRINI, G. Évaluation de la phytotoxicité d'eaux de rejets via Lactuca sativa : paramètres des tests de germination et d'élongation. **Comptes Rendus - Biologies**, v. 340, n. 3, p. 188–194, 2017.
- QUEIROZ, M. E. C. Microextração em fase sólida para análise de fármacos em fluidos biológicos. **Scientia Chromatographica**, v. 1, n. 3, p. 11–19, 2009.
- QUINTANA, J.; WEISS, S.; REEMTSMA, T. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. **Water Research**, v. 39, n. 12, p. 2654–2664, jul. 2005.
- RIBEIRO, R. X. et al. Ecotoxicological assessment of effluents from Brazilian wastewater treatment plants using zebrafish embryotoxicity test: A multi-biomarker approach. **Science of the Total Environment**, v. 735, 2020.
- RICHTER, E. et al. Ecotoxicity of climbazole, a fungicide contained in antidandruff shampoo. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 32, n. 12, p. 2816–2825, 2013.
- RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.
- RODRIGUEZ, D. et al. Indirect potable reuse: A sustainable water supply alternative. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 6, n. 3, p. 1174–1209, 2009.
- ROUT, P. R. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 753, p. 141990, 2021.
- SAHARAN, V. K. et al. **Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: An Overview**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2014.
- SALGADO, R. et al. Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater. **Journal of**

Hazardous Materials, v. 244–245, p. 516–527, 2013.

SALGOT, M.; FOLCH, M.; UNIT, S. S. Wastewater treatment and water reuse. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 2, p. 64–74, 2018.

SANCHO, I. et al. New concepts on carbon redirection in wastewater treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 647, p. 1373–1384, 2019.

SÃO PAULO. **Decreto Estadual N° 8.468, de 8 de Setembro de 1976** **Diário Oficial do Estado** São Paulo, 1976.

SÃO PAULO. **Decreto N° 58.107, de 5 de junho de 2012** **Diário Oficial do Estado** São Paulo, 2012.

SBARDELLA, L. et al. Advanced biological activated carbon filter for removing pharmaceutically active compounds from treated wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 519–529, 2018.

SCHLENK, D. Are steroids really the cause for fish feminization? A mini-review of in vitro and in vivo guided TIEs. **Marine Pollution Bulletin**, v. 57, n. 6–12, p. 250–254, 2008.

SCOPEL, C. F. V. et al. Bpa toxicity during development of zebrafish embryo. **Brazilian Journal of Biology**, v. 81, n. 2, p. 437–447, 2021.

SHIHOMATSU, H. M. **Desenvolvimento e avaliação de metodologia SPE-LC-MS/MS para a determinação de fármacos e droga de abuso nas águas da represa Guarapiranga - São Paulo/SP, Brasil**. 2015. Tese de doutorado - Tecnologia Nuclear (Materiais)—[s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.

SHREFFLER, C.; ZUNIGA, T. Transformation and Fate of the Pharmaceutical Carbamazepine as a Model For Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPS) in Agricultural and Aquatic Environments. **El Rio: A Student Research Journal**, v. 1, n. 1, p. 50–58, 2018.

SHUVAL, H. I. Direct and indirect wastewater reuse for municipal purposes. **Ambio**, v. 6, n. 1, p. 63–65, 1977.

SIEGRIST, H. et al. Organic micropollutant control. In: **Advances in Wastewater Treatment**. [s.l.] IWA Publishing, 2019.

SILVA, B. F. P. DA et al. Synoptic systems associated to heavy precipitation in the state of Alagoas. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 26, n. 3, p. 323–338, 2011.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. **Imta**, p. 55–67, 2004.

SONG, W. et al. Free Radical Destruction of β -Blockers in Aqueous Solution. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 4, p. 1256–1261, 1 fev. 2008.

TAHERAN, M. et al. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 10, n. May, p. 122–126, 2018.

TELO, J. P.; VIEIRA, A. J. S. C. Mechanism of free radical oxidation of caffeine in aqueous solution. **Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2**, n. 9, p. 1755–1757, 1997.

TRAN, N. H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. **Water Research**, v. 133, p. 182–207, 2018.

TRUHAUT, R. Ecotoxicology: Objectives, Principles and Perspectives. **The Evaluation of Toxicological Data for the Protection of Public Health**, p. 373–413, 1977.

UNITED NATIONS WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME. **The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World**. Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 2015.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. MICROEXTRAÇÃO POR FASE SÓLIDA. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 523–530, 2000.

VAN DER HOEK, J. P.; HOFMAN, J. A. M. H.; GRAVELAND, A. The use of biological activated carbon filtration for the removal of natural organic matter and organic micropollutants from water. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 9, p. 257–264, 1999.

VOGNA, D. et al. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. **Chemosphere**, v. 54, n. 4, p. 497–505, 2004.

VON HELLFELD, R. et al. Adverse effects in the fish embryo acute toxicity (FET) test: a catalogue of unspecific morphological changes versus more specific effects in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Environmental Sciences Europe**, v. 32, n. 1, 2020.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2ª edição ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

WANG, P. et al. Mechanistic insight into the degradation of ibuprofen in UV/H₂O₂ process via a combined experimental and DFT study. **Chemosphere**, v. 267, p. 128883, 2021.

WANG, Y.; RODDICK, F. A.; FAN, L. Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. **Chemosphere**, v. 185, p. 297–308, 2017.

WESTPHALEN, A. P. C.; CORÇÃO, G.; BENETTI, A. D. Utilização de carvão ativado biológico para o tratamento de água para consumo humano. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 3, p. 425–436, 2016.

WILKINSON, J. et al. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 954–970, 2017.

XIAO, Y. et al. Superoxide-driven autocatalytic dark production of hydroxyl radicals in the presence of complexes of natural dissolved organic matter and iron. **Water**

Research, v. 177, 2020.

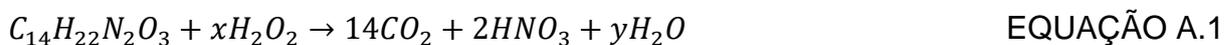
YAN, Z. et al. An integrated assessment of estrogenic contamination and feminization risk in fish in Taihu Lake, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 84, p. 334–340, 2012.

YANG, Y. et al. Comparative study on degradation of propranolol and formation of oxidation products by UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS). **Water Research**, v. 149, p. 543–552, 2019.

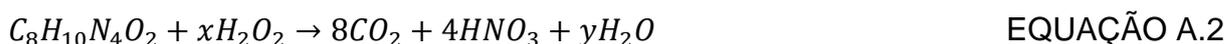
ZHANG, Y.; GEISSEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, v. 73, n. 8, p. 1151–1161, 2008.

APÊNDICE A

Atenolol:



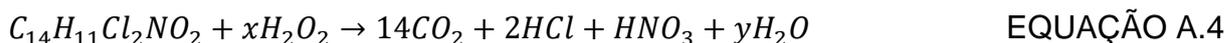
Cafeína:



Carbamazepina:



Diclofenaco:



Ibuprofeno:



Propranolol:

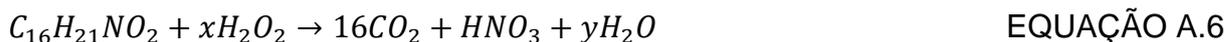


TABELA A.1. Coeficientes estequiométricos, massa dos compostos alvo e massa teórica de peróxido de hidrogênio necessária para mineralização completa dos compostos.

Composto	$M/g \cdot mol^{-1}$	x	y	$m_c/\mu g \cdot L^{-1}$	$m_x/mg \cdot L^{-1}$
<i>Atenolol</i>	266,336	41	51	150	0,79
<i>Cafeína</i>	194,19	29	32	100	0,51
<i>Carbamazepina</i>	236,27	40	45	1200	6,91*
<i>Diclofenaco</i>	296,148	33	37	400	1,52
<i>Ibuprofeno</i>	206,29	33	42	50	0,27
<i>Propranolol</i>	259,34	43	53	300	1,69

M: massa molar; m_c : massa do composto alvo; m_x : massa de peróxido de hidrogênio necessária; x: coeficiente estequiométrico do peróxido de hidrogênio; e y: coeficiente estequiométrico da água residual.

*valor de referência adotado para a dosagem de peróxido de hidrogênio.

APÊNDICE B

FIGURA B.1. Síntese de dados de degradação (estrutura, perfil de concentração, índice de remoção e estimativa do tempo de meia vida) para o atenolol.

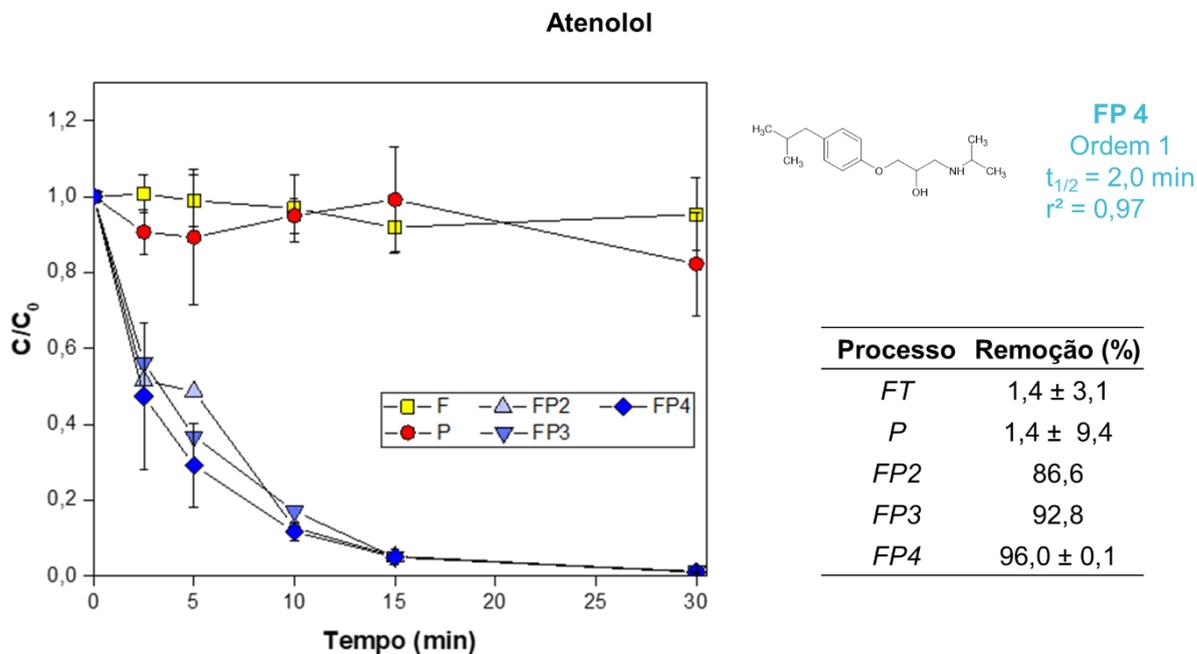


FIGURA B.2. Síntese de dados de degradação (estrutura, perfil de concentração, índice de remoção e estimativa do tempo de meia vida) para a cafeína.

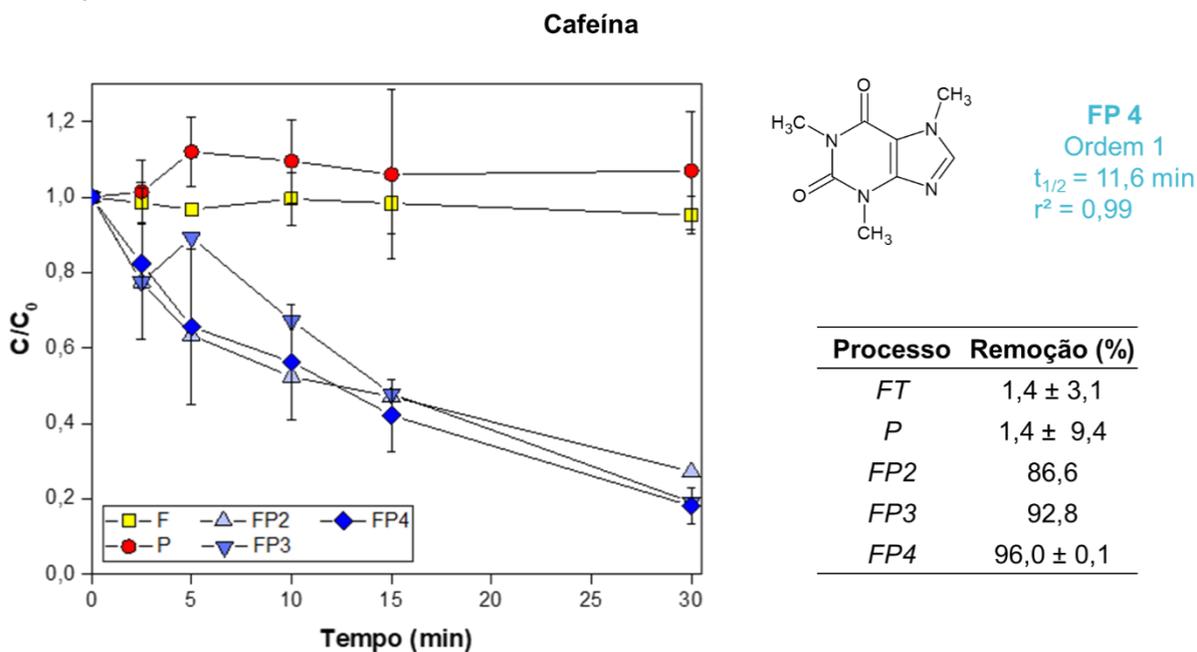
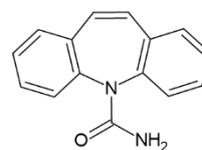
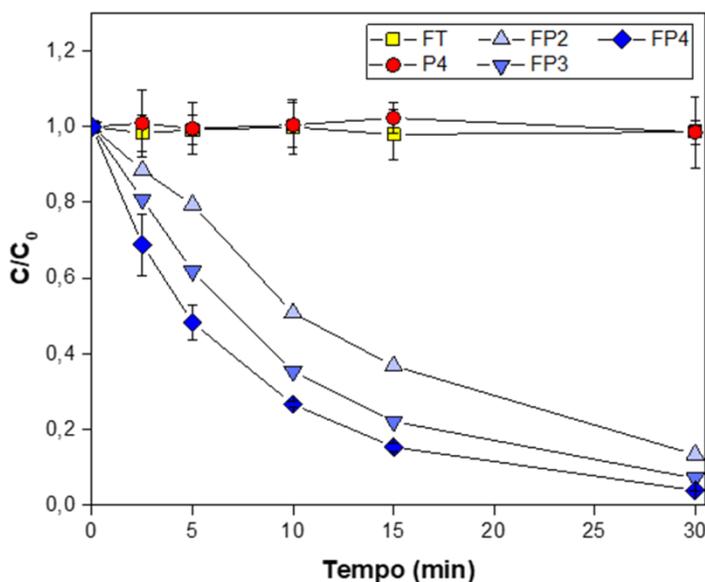


FIGURA B.3. Síntese de dados de degradação (estrutura, perfil de concentração, índice de remoção e estimativa do tempo de meia vida) para a carbamazepina.

Carbamazepina

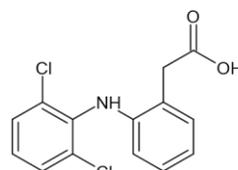
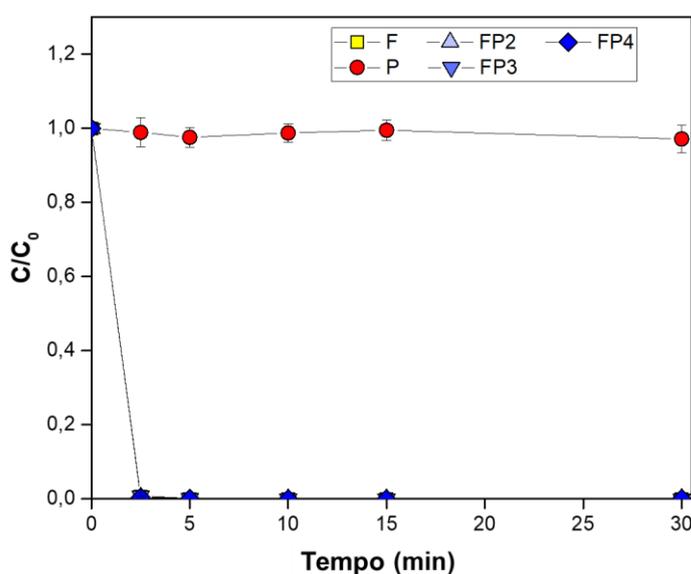


FP 4
Ordem 1
 $t_{1/2} = 5,1 \text{ min}$
 $r^2 = 0,99$

Processo	Remoção (%)
FT	1,4 ± 3,1
P	1,4 ± 9,4
FP2	86,6
FP3	92,8
FP4	96,0 ± 0,1

FIGURA B.4. Síntese de dados de degradação (estrutura, perfil de concentração, índice de remoção e estimativa do tempo de meia vida) para o diclofenaco.

Diclofenaco



Dados não se ajustaram a nenhum modelo cinético

Processo	Remoção (%)
FT	1,4 ± 3,1
P	1,4 ± 9,4
FP2	86,6
FP3	92,8
FP4	96,0 ± 0,1

FIGURA B.5. Síntese de dados de degradação (estrutura, perfil de concentração, índice de remoção e estimativa do tempo de meia vida) para o ibuprofeno.

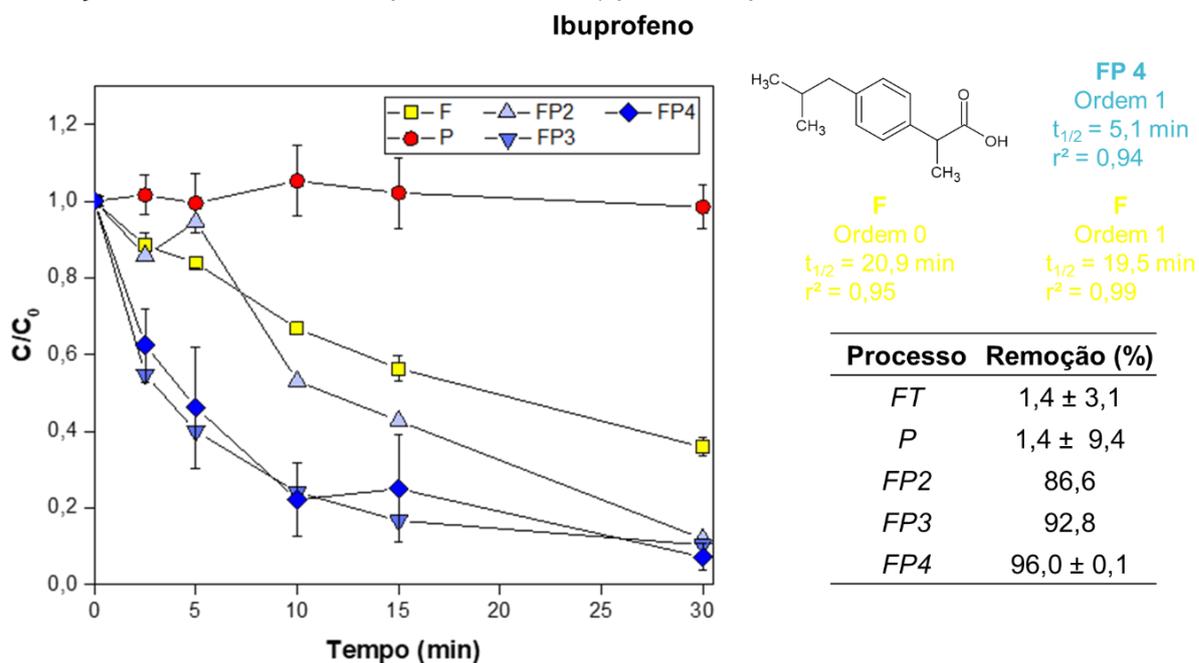
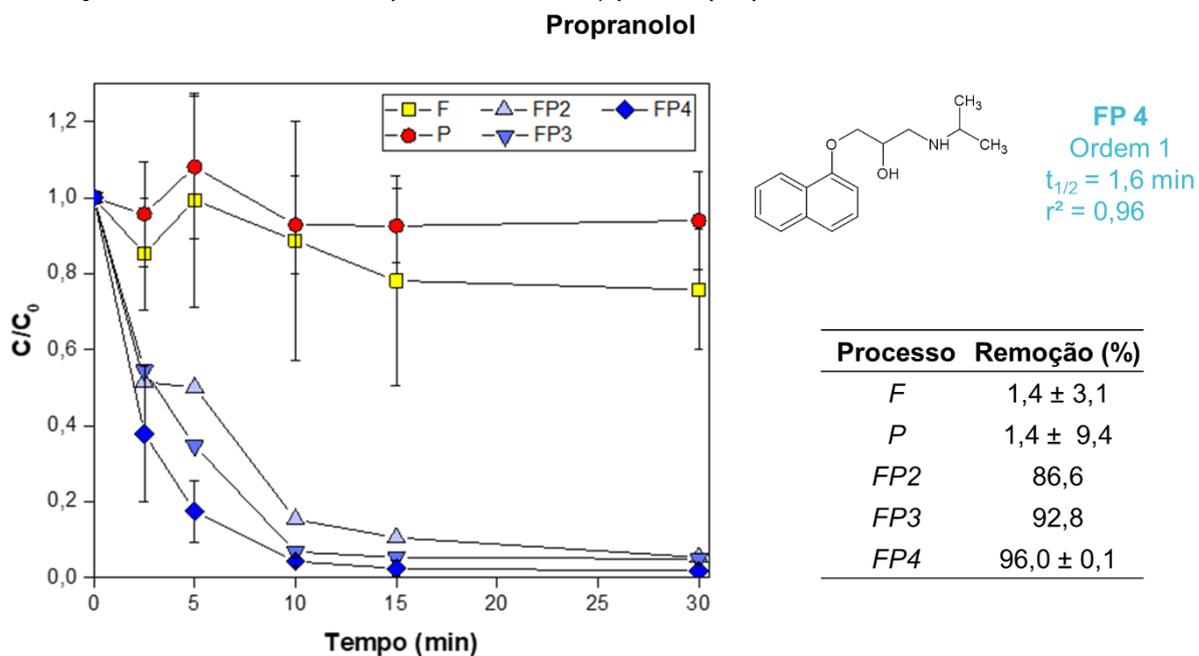


FIGURA B.6. Síntese de dados de degradação (estrutura, perfil de concentração, índice de remoção e estimativa do tempo de meia vida) para o propranolol.



APÊNDICE C

TABELA C.1. Dados dos modelos cinéticos para o atenolol.

Tempo/min	Ordem 0			Ordem 1			Ordem 2		
	<i>FT</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>lnFT</i>	<i>lnP</i>	<i>lnFP</i>	<i>1/FT</i>	<i>1/F</i>	<i>1/FP</i>
0	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000
2,5	1,007	0,907	0,474	0,007	-0,098	-0,747	0,993	1,103	2,111
5	0,989	0,893	0,292	-0,011	-0,114	-1,232	1,011	1,120	3,429
10	0,969	0,949	0,117	-0,031	-0,052	-2,146	1,032	1,053	8,551
15	0,919	0,992	0,050	-0,085	-0,008	-3,000	1,089	1,008	20,081
30	0,954	0,823	0,010	-0,047	-0,195	-4,576	1,049	1,216	97,111

TABELA C.2. Parâmetros calculados para os modelos cinéticos para o atenolol.

Parâmetro	Ordem 0			Ordem 1			Ordem 2		
	<i>FT</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>lnFT</i>	<i>lnP</i>	<i>lnFP</i>	<i>1/FT</i>	<i>1/F</i>	<i>1/FP</i>
<i>a (k)</i>	0,00	0,00	-0,03	0,00	0,00	-0,15	0,00	0,00	3,21
<i>b</i>	0,99	0,96	0,59	-0,01	-0,04	-0,40	1,01	1,04	-11,42
<i>r</i>	-0,69	-0,59	-0,75	-0,69	-0,61	-0,98	0,68	0,62	0,94
<i>r²</i>	0,48	0,35	0,56	0,47	0,37	0,97	0,46	0,39	0,89
<i>t_(1/2)/min</i>	236,5	129,4	3,5	319,3	162,3	2,0	-2,6	-7,8	3,9

TABELA C.3. Dados dos modelos cinéticos para a cafeína.

Tempo/min	Ordem 0			Ordem 1			Ordem 2		
	<i>FT</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>lnFT</i>	<i>lnP</i>	<i>lnFP</i>	<i>1/FT</i>	<i>1/F</i>	<i>1/FP</i>
0	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000
2,5	0,984	1,014	0,823	-0,016	0,014	-0,195	1,016	0,986	1,215
5	0,967	1,120	0,656	-0,034	0,113	-0,421	1,034	0,893	1,524
10	0,995	1,096	0,563	-0,005	0,091	-0,575	1,005	0,913	1,777
15	0,983	1,060	0,422	-0,017	0,058	-0,864	1,017	0,944	2,372
30	0,953	1,070	0,181	-0,049	0,068	-1,710	1,050	0,935	5,529

TABELA C.4. Parâmetros calculados para os modelos cinéticos para a cafeína.

Parâmetro	Ordem 0			Ordem 1			Ordem 2		
	<i>FT</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>lnFT</i>	<i>lnP</i>	<i>lnFP</i>	<i>1/FT</i>	<i>1/F</i>	<i>1/FP</i>
<i>a (k)</i>	0,00	0,00	-0,03	0,00	0,00	-0,06	0,00	0,00	0,15
<i>b</i>	0,99	1,05	0,87	-0,01	0,04	-0,05	1,01	0,96	0,69
<i>r</i>	-0,72	0,33	-0,95	-0,72	0,34	-1,00	0,72	-0,36	0,97
<i>r²</i>	0,52	0,11	0,91	0,52	0,12	0,99	0,52	0,13	0,95
<i>t_(1/2)/min</i>	425,2	-392,7	14,7	576,0	-539,7	11,6	-6,2	-30,7	2,1

TABELA C.5. Dados dos modelos cinéticos para a carbamazepina.

Tempo/min	Ordem 0			Ordem 1			Ordem 2		
	<i>FT</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>lnFT</i>	<i>lnP</i>	<i>lnFP</i>	<i>1/FT</i>	<i>1/F</i>	<i>1/FP</i>
0	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000
2,5	0,983	1,009	0,688	-0,017	0,009	-0,374	1,017	0,991	1,453
5	0,991	0,995	0,483	-0,009	-0,005	-0,728	1,009	1,005	2,072
10	0,999	1,004	0,267	-0,001	0,004	-1,321	1,001	0,996	3,749
15	0,979	1,023	0,154	-0,021	0,023	-1,870	1,021	0,977	6,490
30	0,986	0,986	0,040	-0,014	-0,015	-3,231	1,014	1,015	25,315

TABELA C.6. Parâmetros calculados para os modelos cinéticos para a carbamazepina.

Parâmetro	Ordem 0			Ordem 1			Ordem 2		
	<i>FT</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>lnFT</i>	<i>lnP</i>	<i>lnFP</i>	<i>1/FT</i>	<i>1/F</i>	<i>1/FP</i>
<i>a (k)</i>	0,00	0,00	-0,03	0,00	0,00	-0,11	0,00	0,00	0,81
<i>b</i>	0,99	1,01	0,73	-0,01	0,01	-0,15	1,01	0,99	-1,77
<i>r</i>	-0,40	-0,32	-0,86	-0,40	-0,32	-1,00	0,40	0,33	0,95
<i>r²</i>	0,16	0,10	0,75	0,16	0,10	0,99	0,16	0,11	0,91
<i>t_(1/2)/min</i>	1584,9	1379,2	8,2	2187,1	1880,5	5,1	-22,6	17,6	3,4

TABELA C.7. Dados dos modelos cinéticos para o diclofenaco.

Tempo/min	Ordem 0			Ordem 1			Ordem 2		
	<i>FT</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>lnFT</i>	<i>lnP</i>	<i>lnFP</i>	<i>1/FT</i>	<i>1/F</i>	<i>1/FP</i>
0	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000
2,5	0,006	0,989	0,004	-5,056	-0,011	-5,603	156,931	1,011	271,297
5	0,000	0,976	0,000	-	-0,025	-	-	1,025	-
10	0,000	0,987	0,000	-	-0,013	-	-	1,013	-
15	0,000	0,995	0,000	-	-0,005	-	-	1,005	-
30	0,000	0,971	0,000	-	-0,029	-	-	1,030	-

TABELA C.8. Parâmetros calculados para os modelos cinéticos para o diclofenaco.

Parâmetro	Ordem 0			Ordem 1			Ordem 2		
	<i>FT</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>lnFT</i>	<i>lnP</i>	<i>lnFP</i>	<i>1/FT</i>	<i>1/F</i>	<i>1/FP</i>
<i>a (k)</i>	0,00	0,00	-0,03	0,00	0,00	-0,15	0,00	0,00	3,21
<i>b</i>	0,99	0,96	0,59	-0,01	-0,04	-0,40	1,01	1,04	-11,42
<i>r</i>	-0,69	-0,59	-0,75	-0,69	-0,61	-0,98	0,68	0,62	0,94
<i>r²</i>	0,48	0,35	0,56	0,47	0,37	0,97	0,46	0,39	0,89
<i>t_(1/2)/min</i>	236,5	129,4	3,5	319,3	162,3	2,0	-2,6	-7,8	3,9

TABELA C.9. Dados dos modelos cinéticos para o ibuprofeno.

Tempo/min	Ordem 0			Ordem 1			Ordem 2		
	<i>FT</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>lnFT</i>	<i>lnP</i>	<i>lnFP</i>	<i>1/FT</i>	<i>1/F</i>	<i>1/FP</i>
0	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000
2,5	0,885	1,016	0,625	-0,123	0,016	-0,471	1,130	0,984	1,601
5	0,839	0,995	0,462	-0,175	-0,005	-0,773	1,192	1,005	2,165
10	0,667	1,053	0,221	-0,404	0,051	-1,508	1,498	0,950	4,518
15	0,564	1,022	0,250	-0,573	0,021	-1,387	1,774	0,979	4,002
30	0,358	0,985	0,072	-1,026	-0,015	-2,635	2,791	1,016	13,945

TABELA C.10. Parâmetros calculados para os modelos cinéticos para o ibuprofeno.

Parâmetro	Ordem 0			Ordem 1			Ordem 2		
	<i>FT</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>lnFT</i>	<i>lnP</i>	<i>lnFP</i>	<i>1/FT</i>	<i>1/F</i>	<i>1/FP</i>
<i>a (k)</i>	-0,02	0,00	-0,03	-0,03	0,00	-0,08	0,06	0,00	0,42
<i>b</i>	0,94	1,02	0,70	-0,03	0,02	-0,28	0,94	0,98	0,15
<i>r</i>	-0,98	-0,24	-0,83	-1,00	-0,25	-0,97	1,00	0,25	0,96
<i>r²</i>	0,95	0,06	0,69	0,99	0,06	0,94	0,99	0,06	0,93
<i>t_(1/2)/min</i>	20,9	975,7	8,0	19,5	1332,4	5,1	1,0	31,1	2,0

TABELA C.11. Dados dos modelos cinéticos para o propranolol.

Tempo/min	Ordem 0			Ordem 1			Ordem 2		
	<i>FT</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>lnFT</i>	<i>lnP</i>	<i>lnFP</i>	<i>1/FT</i>	<i>1/F</i>	<i>1/FP</i>
0	0,852	0,957	0,379	-0,160	-0,044	-0,971	1,173	1,045	2,641
2,5	0,994	1,081	0,174	-0,006	0,078	-1,747	1,006	0,925	5,737
5	0,887	0,928	0,043	-0,120	-0,074	-3,157	1,128	1,077	23,498
10	0,781	0,925	0,024	-0,247	-0,078	-3,715	1,281	1,081	41,076
15	0,758	0,939	0,018	-0,278	-0,062	-4,029	1,320	1,064	56,216
30	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000

TABELA C.12. Parâmetros calculados para os modelos cinéticos para o propranolol.

Parâmetro	Ordem 0			Ordem 1			Ordem 2		
	<i>FT</i>	<i>P</i>	<i>FP</i>	<i>lnFT</i>	<i>lnP</i>	<i>lnFP</i>	<i>1/FT</i>	<i>1/F</i>	<i>1/FP</i>
<i>a (k)</i>	-0,01	0,00	-0,02	-0,01	0,00	-0,25	0,01	0,00	2,01
<i>b</i>	0,96	1,00	0,51	-0,05	0,00	-0,30	1,05	1,00	0,75
<i>r</i>	-0,80	-0,48	-0,66	-0,81	-0,49	-0,98	0,82	0,50	0,97
<i>r²</i>	0,63	0,23	0,44	0,66	0,24	0,96	0,68	0,25	0,94
<i>t_(1/2)/min</i>	61,3	189,6	0,5	75,1	258,3	1,6	-4,6	-1,4	0,1