

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

**ATIVACÃO *IN SITU* DE OXIDANTES MEDIADA POR IRRADIAÇÃO
UVC: UM ESTUDO DO TIPO E CONCENTRAÇÃO DE OXIDANTES
EM DISTINTAS MATRIZES AQUOSAS**

Gabriel Antonio Pinto*

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

Orientador(a): Prof. Dr. José Mario de Aquino

***bolsista CNPq**

São Carlos – SP

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gabriel Antonio Pinto, realizada em 31/07/2025.

Comissão Julgadora:

José Mario de Aquino
Prof. Dr. José Mario de Aquino (UFSCar)

Fernanda de Lourdes Souza
Profa. Dra. Fernanda de Lourdes Souza (IQSC/USP)

Lucia Helena Mascaro Sales
Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales (UFSCar)

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

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas colaboraram durante esses anos para a realização de projeto, e gostaria de agradecer principalmente:

Ao Prof. Dr. José Mario de Aquino, pela orientação, confiança, paciência e pelas valiosas discussões que enriqueceram significativamente meu aprendizado ao longo desses dois anos.

Ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho e ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi, pelas enriquecedoras discussões científicas e pelo conhecimento generosamente compartilhado ao longo dos anos, tanto durante o mestrado quanto na graduação, no período de minha iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Adilson José da Silva, pela disponibilização de seu laboratório e dos equipamentos necessários para a realização dos ensaios de toxicidade.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE), pela constante troca de conhecimentos, pelo suporte e pelo incentivo que, de forma essencial, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ-UFSCar), aos professores credenciados, pelo valioso conhecimento compartilhado, e às secretárias, pelo suporte ao longo desta jornada.

Aos meus pais, Odair e Indiaria, e aos meus irmãos, Leonardo e Mariana, por todo o amor, apoio incondicional e incentivo ao longo de toda a minha vida.

A Cecília, pela amizade, companheirismo, amor, carinho, paciência e constante incentivo, cuja presença é fundamental em minha vida e foi essencial na concretização deste trabalho.

Aos órgãos de fomento, em especial ao CNPq pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIACOES

CIM	Concentração inibitória mínima
CIP	Ciprofloxacina
COPA	Compostos Orgânicos de Preocupação Ambiental
COT	Carbono orgânico total
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli K12</i>
ECOSAR	Software de relação ecológica entre estrutura e atividade
ENRO	Enrofloxacina
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
<i>I</i>	Indice de inibição de crescimento da <i>E. coli</i>
IMD	Imidacloprido
IS	ndice de sinergia
<i>k</i>	Constante cinética de degradação
NOR	Norfloxacina
POAs	Processos Oxidativos Avanados
S ₂ O ₈ ²⁻	Persulfato
UFC	Unidade formadora de colônia
UVC	Radiação ultravioleta na faixa C
UVC/H ₂ O ₂	Irradiação com luz UVC e adição do oxidante peróxido de hidrogênio
UVC/S ₂ O ₈ ²⁻	Irradiação com luz UVC e adição do oxidante persulfato
Φ_{254}	Eficiência quântica no comprimento de onda de 254 nm

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Classificação de algumas fluoroquinolonas de acordo com o espectro antibactericida (adaptada de BHATT e CHATTERJEE ⁵).....	4
TABELA 2.1 – Condições cromatográficas do modo de eluição em gradiente do analito.	21
TABELA 2.2 – Composição da água simulada proveniente de uma estação de tratamento biológica.	23
TABELA 2.3 – Constante de velocidade de reação entre as espécies sequestrantes e os radicais, adaptada de NÚÑEZ DE-LA ROSA et al. ³⁵	24
TABELA 3.1 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (<i>k</i>) para a oxidação de cada micropoluento no tratamento usando a lâmpada UVC de 5 W e 9 W.....	30
TABELA 3.2 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da CIP utilizando diferentes concentrações de H ₂ O ₂	32
TABELA 3.3 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da ENRO utilizando diferentes concentrações de H ₂ O ₂	32
TABELA 3.4 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da NOR utilizando diferentes concentrações de H ₂ O ₂	32
TABELA 3.5 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da IMD utilizando diferentes concentrações de H ₂ O ₂	33
TABELA 3.6 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da CIP utilizando diferentes concentrações do íon S ₂ O ₈ ²⁻	37
TABELA 3.7 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da ENRO utilizando diferentes concentrações do íon S ₂ O ₈ ²⁻	38
TABELA 3.8 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da NOR utilizando diferentes concentrações do íon S ₂ O ₈ ²⁻	38
TABELA 3.9 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da IMD utilizando diferentes concentrações do íon S ₂ O ₈ ²⁻	38

TABELA 3.10 – Parâmetros físico-químicos da água simulada de uma estação de tratamento de esgoto.....	43
TABELA 3.11 – Composição química da água da torneira.	43
TABELA 3.12 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a oxidação dos micropoluentes usando UVC/H ₂ O ₂ em diferentes matrizes aquosas.....	45
TABELA 3.13 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a oxidação dos micropoluentes usando UVC/S ₂ O ₈ ²⁻ em diferentes matrizes aquosas.....	49
TABELA 3.14 – Comparação do consumo energético e custo de operação dos diferentes processos de tratamento avaliados para a oxidação do IMD.....	60
TABELA 3.15 – Comparação do consumo energético e custo de operação dos diferentes processos de tratamento avaliados para a oxidação da CIP.....	61

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Estrutura geral da quinolona (adaptada de BHATT e CHATTERJEE ⁵).....	3
FIGURA 1.2 – Estrutura química do imidacloprido.....	6
FIGURA 1.3 – Organismos não-alvo afetados pelos neonicotinóides (adaptada de PANG et al. ¹⁴).	6
FIGURA 1.4 – Principais POAs (Adaptada de MIKLOS et al. ¹⁹).	9
FIGURA 2.1 – (a) Sistema experimental utilizado para os ensaios de degradação; (b) Sistema experimental protegido com cartolina preta.	19
FIGURA 3.1 – Decaimento relativo da concentração dos micropoluentes em função do tempo de tratamento para as lâmpadas com diferentes potências nominais. Legenda: (■) 5 W e (●) 9 W.	29
FIGURA 3.2 – Decaimento relativo da concentração dos micropoluentes em função do tempo de tratamento para as distintas concentrações de H ₂ O ₂ . Legenda: (■) 1000 μmol L ⁻¹ , (●) 500 μmol L ⁻¹ , (▲) 250 μmol L ⁻¹ , (▼) 125 μmol L ⁻¹ e (◄) 62,5 μmol L ⁻¹ . O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.	31
FIGURA 3.3 – Consumo das diferentes concentrações de H ₂ O ₂ para a degradação dos micropoluentes. Legenda: (■) 1000 μmol L ⁻¹ , (●) 500 μmol L ⁻¹ , (▲) 250 μmol L ⁻¹ , (▼) 125 μmol L ⁻¹ e (◄) 62,5 μmol L ⁻¹ . O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.....	33
FIGURA 3.4 – Constantes cinéticas de degradação dos micropoluentes em função da concentração de H ₂ O ₂ consumida, obtidas para concentrações iniciais de 62,5, 125, 250, 500 e 1000 μmol L ⁻¹ (em ordem crescente de consumo). Legenda: (■) CIP, (●) ENRO, (▲) NOR e (▼) IMD.....	35
FIGURA 3.5 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo sob diferentes condições de tratamento. Legenda: (■) Tratamento químico, (●) fotólise, (▲) decaimento teórico e (▼) processo combinado. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.	36

- FIGURA 3.6 – Decaimento relativo da concentração dos micropoluentes em função do tempo de tratamento para as distintas concentrações de $S_2O_8^{2-}$. Legenda: (■) $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$, (●) $500 \mu\text{mol L}^{-1}$, (▲) $250 \mu\text{mol L}^{-1}$, (▼) $125 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (◀) $62,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos. 37
- FIGURA 3.7 – Consumo das diferentes concentrações de $S_2O_8^{2-}$ para a degradação dos micropoluentes. Legenda: (■) $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$, (●) $500 \mu\text{mol L}^{-1}$, (▲) $250 \mu\text{mol L}^{-1}$, (▼) $125 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (◀) $62,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos. 39
- FIGURA 3.8 – Constantes cinéticas de degradação dos micropoluentes em função da concentração de $S_2O_8^{2-}$ consumida, obtidas para concentrações iniciais de 62,5, 125, 250, 500 e $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ (em ordem crescente de consumo). Legenda: (■) CIP, (●) ENRO, (▲) NOR e (▼) IMD..... 40
- FIGURA 3.9 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo sob diferentes condições de tratamento. Legenda: (■) Tratamento químico, (●) fotólise, (▲) decaimento teórico e (▼) processo combinado. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos. 42
- FIGURA 3.10 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo em diferentes matrizes aquosas submetidas ao tratamento UVC/ H_2O_2 . Legenda: (■) Água deionizada, (●) água da torneira e (▲) água simulada. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos. 44
- FIGURA 3.11 – Consumo de H_2O_2 nas diferentes matrizes aquosas. Legenda: (■) Água deionizada, (●) água da torneira e (▲) água simulada. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos. 45
- FIGURA 3.12 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo usando água da torneira. Legenda: (■) tratamento químico, (●) tratamento fotoquímico, (▲) decaimento teórico e (▼) processo combinado. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos. 46
- FIGURA 3.13 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo usando água simulada. Legenda: (■) tratamento químico, (●) tratamento

- fotoquímico, (▲) decaimento teórico e (▼) processo combinado. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos. 47
- FIGURA 3.14 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo em diferentes matrizes aquosas submetidas ao tratamento UVC/S₂O₈²⁻. Legenda: (■) Água da deionizada, (●) água da torneira e (▲) água simulada. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos..... 48
- FIGURA 3.15 – Consumo de S₂O₈²⁻ nas diferentes matrizes aquosas. Legenda: (■) Água deionizada, (●) água da torneira e (▲) água simulada. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos..... 50
- FIGURA 3.16 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo usando água da torneira. Legenda: (■) Tratamento químico, (●) fotólise, (▲) decaimento teórico e (▼) processo combinado. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos. 50
- FIGURA 3.17 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo usando água simulada. Legenda: (■) Tratamento, (●) fotólise, (▲) decaimento teórico e (▼) processo combinado. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos..... 51
- FIGURA 3.18 – Índice de sinergia dos processos acoplados para as diferentes matrizes aquosas testadas. Legenda: (○) CIP, (△) ENRO, (□) NOR e (◇) IMD. 52
- FIGURA 3.19 – Comparação do decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo para os diferentes tipos de tratamento, com destaque para o uso do sequestrante de radicais HO• usando o oxidante H₂O₂. Legenda (■) Somente UVC, (●) UVC/H₂O₂ e (▲) UVC/H₂O₂ com isopropanol 50 mmol L⁻¹. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos. 53
- FIGURA 3.20 – Comparação do decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo para os diferentes tipos de tratamento, com destaque para o uso do sequestrante de radicais SO₄⁻ usando o oxidante S₂O₈²⁻. Legenda (■) Somente

UVC, (●) UVC/S₂O₈²⁻ e (▲) UVC/S₂O₈²⁻ com terc-butanol 50 mmol L⁻¹. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos. 55

FIGURA 3.21 – Comparação do decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo para os diferentes tipos de tratamento, com destaque para o uso do sequestrante de radicais HO[•] usando o oxidante S₂O₈²⁻. Legenda (■) Somente UVC, (●) UVC/S₂O₈²⁻ e (▲) UVC/S₂O₈²⁻ com isopropanol 50 mmol L⁻¹. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos. 55

FIGURA 3.22 – Comparação do decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo para os diferentes tipos de tratamento, com destaque para o uso do sequestrante de radicais O₂^{•-}. Legenda (■) Somente UVC, (●) UVC com p-benzoquinona 1 mmol L⁻¹. 57

FIGURA 3.23 – Índice de inibição do crescimento das cepas da bactéria E. coli ao longo do tempo, para os diferentes tipos de tratamento aplicados. Legenda: (■) Somente UVC, (●) UVC/H₂O₂ e (▲) UVC/S₂O₈²⁻. O desvio padrão é referente à três ensaios distintos. 59

RESUMO

ATIVACÃO *IN SITU* DE OXIDANTES MEDIADA POR IRRADIAÇÃO UVC: UM ESTUDO DO TIPO E CONCENTRAÇÃO DE OXIDANTES EM DISTINTAS MATRIZES AQUOSAS — Com o aumento da produção e do uso de compostos orgânicos sintéticos, observa-se uma crescente detecção desses poluentes em corpos d'água que, dependendo da concentração e exposição, podem ocasionar riscos à saúde humana e vida aquática. Um dos principais fatores que contribuem para essa ocorrência é a ineficiência dos métodos de tratamento convencionais, que não são eficazes na remoção de tais compostos. Nesse contexto, este trabalho investigou a eficiência de processos oxidativos avançados baseados em irradiação UVC na remoção simultânea de quatro micropoluentes: ciprofloxacina (CIP), enrofloxacina (ENRO), norfloxacina (NOR) e imidacloprido (IMD). Foram avaliados dois sistemas: UVC/H₂O₂, como fonte de radicais hidroxila (HO[•]), e UVC/S₂O₈²⁻, como fonte combinada de radicais sulfato (SO₄^{•-}) e HO[•]. Para as três fluoroquinolonas, a concentração de 500 μmol L⁻¹ de H₂O₂ apresentou os melhores resultados em termos de taxa de oxidação e consumo do oxidante. No caso do sistema UVC/S₂O₈²⁻, o desempenho foi semelhante entre todas as concentrações testadas, o que permitiu adotar o mesmo valor para fins comparativos. De modo geral, o processo UVC/S₂O₈²⁻ apresentou desempenho superior ao UVC/H₂O₂ quanto à taxa de oxidação das fluoroquinolonas. Por outro lado, a oxidação do IMD não foi significativamente influenciada pelas diferentes concentrações de oxidante, resultando em taxas de oxidação semelhantes para ambos os processos e, somente dependente, do processo fotoquímico. A eficácia dos sistemas também foi avaliada em diferentes matrizes aquosas: água deionizada, água da torneira e água simulada de uma estação de tratamento de esgoto biológica. No processo UVC/H₂O₂, observou-se uma leve inibição na degradação dos micropoluentes nas matrizes mais complexas, especialmente na água simulada, possivelmente devido à atenuação da luz e consequente redução na ativação do oxidante. Já no sistema UVC/S₂O₈²⁻ tanto a taxa de oxidação quanto o consumo do oxidante foram semelhantes entre as diferentes matrizes, evidenciando a maior robustez e versatilidade desse processo frente à interferência da composição da matriz aquosa. Testes de toxicidade com a bactéria *Escherichia coli* indicaram que, embora a irradiação UVC isolada promova boa taxa de oxidação, ela não é eficaz na remoção da toxicidade residual das fluoroquinolonas. Em contrapartida, os processos UVC/H₂O₂ e UVC/S₂O₈²⁻ demonstraram efetividade na redução da toxicidade, reforçando seu potencial na aplicação em tratamentos avançados de efluentes contendo contaminantes emergentes. Finalmente, o custo do processo mostrou-se majoritariamente dependente da potência da lâmpada e do tipo de poluente a ser oxidado.

ABSTRACT

IN SITU ACTIVATION OF OXIDANTS MEDIATED BY UVC IRRADIATION: A STUDY ON THE TYPE AND CONCENTRATION OF OXIDANTS IN DIFFERENT AQUEOUS MATRICES – As a consequence of the increasing production and use of synthetic organic compounds, a growing detection of these pollutants has been observed in water bodies. Depending on their concentration and exposure, these substances may pose risks to human health and aquatic life. One of the main factors contributing to their presence is the inefficiency of conventional treatment methods, which are not effective in removing such compounds. In this context, the present study investigated the efficiency of UVC-based advanced oxidation processes for the simultaneous removal of four micropollutants: ciprofloxacin (CIP), enrofloxacin (ENRO), norfloxacin (NOR), and imidacloprid (IMD). Two systems were evaluated: UVC/H₂O₂, as a source of hydroxyl radicals (HO•), and UVC/S₂O₈²⁻, as a combined source of sulfate (SO₄⁻) and HO• radicals. For the three fluoroquinolones, a concentration of 500 μmol L⁻¹ of H₂O₂ provided the best results in terms of oxidation rate and oxidant consumption. In the case of the UVC/S₂O₈²⁻ system, its performance was similar across all tested concentrations, allowing the same value to be used for comparison. Overall, the UVC/S₂O₈²⁻ process showed superior performance compared to UVC/H₂O₂ in the oxidation rate of fluoroquinolones. On the other hand, the oxidation of IMD was not significantly affected by the different oxidant concentrations, resulting in similar oxidation rates for both processes and being primarily dependent on the photochemical process. The efficiency of both systems was also evaluated in different aqueous matrices: deionized water, tap water, and simulated effluent from a biological wastewater treatment plant. In the UVC/H₂O₂ process, a slight inhibition in the degradation of micropollutants was observed in the more complex matrices, especially in the simulated wastewater, likely due to light attenuation and the consequent decrease in oxidant activation. In contrast, in the UVC/S₂O₈²⁻ system, both the oxidation rate and oxidant consumption remained similar across all matrices, demonstrating greater robustness and versatility in the presence of matrix interferences. Toxicity assays using *Escherichia coli* indicated that although UVC irradiation alone achieved a good oxidation rate, it was not effective in removing the residual toxicity of fluoroquinolones. In contrast, the UVC/H₂O₂ and UVC/S₂O₈²⁻ processes proved effective in reducing toxicity, reinforcing their potential for application in advanced treatment of effluents containing emerging contaminants. Finally, process cost was shown to be largely dependent on the lamp power and the type of pollutant targeted for oxidation.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Considerações Gerais	1
1.2 – Compostos orgânicos de preocupação ambiental (COPA).....	2
1.2.1 – Fluoroquinolonas.....	3
1.2.2 – Imidacloprido.....	5
1.3 – Processos oxidativos avançados	7
1.3.1 – Processos oxidativos avançados baseados em UV.....	11
1.3.2 – Interferência dos compostos orgânicos e inorgânicos.....	14
1.4 – Toxicidade	16
1.5 – Objetivos	17
1.5.1 – Objetivo geral	17
1.5.2 – Objetivos específicos	17
2 – MATERIAL E MÉTODOS	18
2.1 – Reagentes e soluções	18
2.2 – Equipamentos.....	18
2.3 – Oxidação dos micropoluentes	19
2.3.1 – Análise dos experimentos de oxidação	20
2.3.2 – Análise em distintas matrizes aquosas	22
2.3.3 – Experimentos com sequestrantes de radicais.....	24
2.3.4 – Avaliação da inativação do efeito bactericida	25
2.3.5 – Consumo energético e custo operacional.....	27
3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
3.1 – Efeito da potência da lâmpada	29
3.2 – Efeito da concentração do oxidante.....	30
3.3 – Efeito da matriz aquosa	42
3.4 – Efeito dos sequestrantes de radicais	52
3.5 – Inativação do efeito bactericida	58

3.6 – Consumo energético e custo operacional	60
4 – CONCLUSÃO	63
5 – TRABALHOS FUTUROS.....	65
6 – CONSIDERAÇÕES SOBRE O USO DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL NA PRODUÇÃO DESTE TRABALHO	66
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
APÊNDICE	75

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações Gerais

O planeta Terra tem a maior parte de sua superfície coberta por água, porém, apenas uma fração está disponível para o consumo humano. Do total, apenas 2,5% corresponde à água doce, sendo que 68,9% estão congelados em geleiras e calotas polares, 29,9% situam-se em aquíferos subterrâneos e 0,9% estão distribuídos em pântanos, *permafrost* e umidade do solo. Como resultado, a quantidade de água doce acessível para consumo direto representa apenas 0,3% da água doce do planeta, o que equivale a 0,0075% de toda a água existente na Terra¹.

Além disso, esse recurso não é distribuído de forma igualitária, seja pela disponibilidade dos recursos hídricos ou por falta de um tratamento adequado. Em um estudo feito pela UNICEF², em 2017, foi observado que cerca de 71% da população mundial tinha acesso a água potável gerenciados com segurança, mas na África Subsaariana, apenas 27%.

Somado a essa distribuição desigual, o consumo excessivo e o desperdício de água tem sido intensificado pelo aumento da população mundial e das atividades industriais e agrícolas. Isso ressalta a importância do tratamento de água para que esse recurso limitado possa ser recuperado e reutilizado.

Entretanto, muitos compostos eliminados no ambiente aquático não são tratados de forma eficiente pelos métodos de tratamento de água convencionais, que é o caso dos compostos orgânicos de preocupação ambiental (COPA). A ineficiência desses métodos traz a necessidade do estudo e aplicação de novas abordagens para a remoção desses contaminantes³.

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs), que fazem o uso de espécies radicais altamente reativas, têm-se mostrado como uma opção viável para a degradação desses compostos.

1.2 – Compostos orgânicos de preocupação ambiental (COPA)

O avanço da ciência e da indústria química tem proporcionado inúmeros benefícios à sociedade, incluindo o aumento da expectativa e melhorias na qualidade de vida. No entanto, esse progresso também resultou na ampla produção e uso de diversos compostos orgânicos, como fármacos, pesticidas, produtos de higiene pessoal, entre outros, que, apesar de sua importância, têm despertado preocupações ambientais devido à sua persistência e ao potencial de contaminação dos recursos hídricos³. Além disso, quando se trata de micropoluentes — poluentes presentes em baixas concentrações, da escala de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ — o desafio em realizar seu tratamento aumenta⁴.

A crescente preocupação com a presença desses COPA em ambientes aquáticos decorre do uso indiscriminado da população. Como exemplo disso tem-se as fluoroquinolonas, antibacterianos que são amplamente utilizados no tratamento humano e animal, sendo que parte do que não é absorvido pelo organismo vai parar nos efluentes após a excreção⁵. A presença desses compostos no meio ambiente, mesmo que em baixas concentrações, pode gerar uma resistência bacteriana, o que exige o desenvolvimento de antibióticos cada vez mais fortes.

Outro exemplo, agora na classe dos pesticidas, são os neonicotinóides, que, além de serem tóxicos aos organismos-alvo, acabam tendo efeitos negativos em organismos não-alvo, como alguns polinizadores. Além disso, esse e outros pesticidas podem ser transportados para rios e lagos pela ação da chuva ou infiltrar-se no solo, atingindo lençóis freáticos e aquíferos, onde podem ficar por longos períodos devido à sua persistência⁶.

1.2.1 – Fluoroquinolonas

As fluoroquinolonas fazem parte do grupo dos antibióticos e são responsáveis pelo tratamento de um amplo espectro de bactérias gram-positivas e gram-negativas. Seu uso no tratamento humano é realizado desde os anos 80 e foi incluído no tratamento veterinário a partir dos anos 90. Esses medicamentos são utilizados principalmente no tratamento de infecções bacterianas como infecções geniturinárias, respiratórias e gastrointestinais, que agem inibindo a DNA-girase e a topoisomerase IV, enzimas que estão envolvidas na replicação do DNA^{5,7}.

Elas surgiram a partir de modificações feitas na quinolona (Figura 1.1), de forma que a adição de um flúor na posição R₆ aumentou significativamente seu espectro de ação no tratamento das bactérias. Isso deu início a uma série de modificações na estrutura desses fármacos, tornando-os cada vez mais eficientes. Dessa forma, as fluoroquinolonas são divididas em gerações de acordo com o espectro antibactericida (Tabela 1.1)^{5,8}.

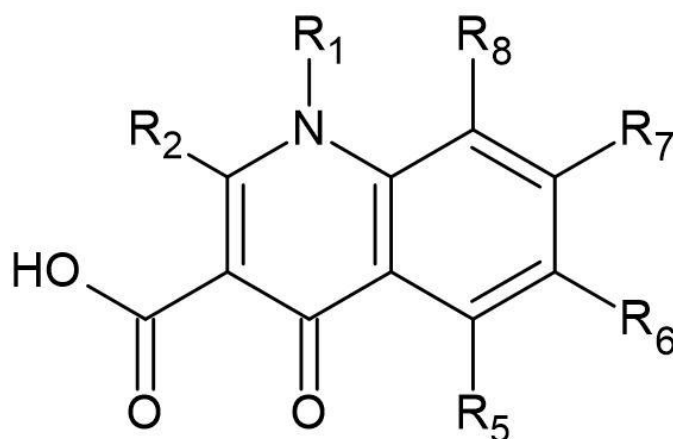
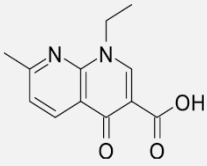
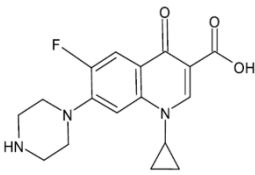
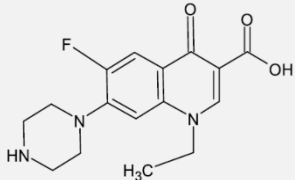
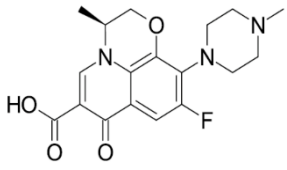
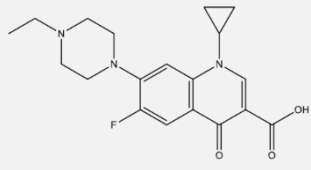
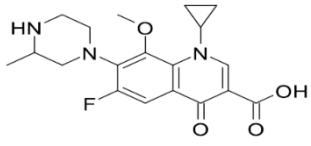


FIGURA 1.1 – Estrutura geral da quinolona (adaptada de BHATT e CHATTERJEE⁵).

Embora essa classe de medicamentos ofereça benefícios, apenas uma fração é absorvida pelo organismo e a taxa de excreção pode chegar a cerca de 70%, dependendo da fluoroquinolona⁸. Em pequenas concentrações, ao entrarem

em contato com bactérias no ambiente, esses fármacos podem aumentar a resistência bacteriana e favorecer a criação de superbactérias. Uma série de países têm reportado o aumento do número de mortes associadas ao aumento da resistência antimicrobiana⁹.

TABELA 1.1 – Classificação de algumas fluoroquinolonas de acordo com o espectro antibactericida (adaptada de BHATT e CHATTERJEE⁵).

Geração	Antibiótico	Estrutura	Espectro antibactericida
Primeira	Ácido nalidíxico		Bactérias gram-negativas com exceção da <i>pseudomonas spp.</i>
Segunda	Ciprofloxacina		Bactérias gram-negativas incluindo a <i>pseudomonas aeruginosa</i> , além de algumas bactérias gram-positivas
	Norfloxacina		Bactérias gram-positivas incluindo <i>Staphylococcus aureus</i> com exceção do <i>Streptococcus pneumoniae</i> , <i>Mycoplasma pneumoniae</i> e <i>Chlamydia pneumoniae</i>
Terceira	Levofloxacina		Todas as bactérias gram-negativas, gram-positivas e micróbios atípicos assim como <i>S. pneumoniae</i>
	Enrofloxacina		Bactérias gram-negativas e gram-positivas incluindo as cepas de <i>Staphylococcus</i> resistentes à meticilina
Quarta	Gatifloxacina		Mantém a atividade das fluoroquinolonas de segunda e terceira geração além de agir contra bactérias anaeróbicas

Diversos estudos evidenciaram a presença de fármacos em efluentes, decorrente de fontes diversas, sejam elas humanas ou veterinárias. No estudo realizado por BAI *et al.*¹⁰ na bacia do Rio Liao, situada em uma região altamente industrializada na China, foram detectados vários fármacos, entre eles as fluoroquinolonas: norfloxacin (NOR), com concentração média de 49,03 ng L⁻¹; ciprofloxacina (CIP), com 11,60 ng L⁻¹; e enrofloxacin (ENRO), com 25,72 ng L⁻¹, entre outros.

A presença desses fármacos também foi relatada em efluentes no Brasil. No estudo conduzido por GOMES *et al.*¹¹, foi realizada uma análise da bacia hidrográfica do Rio Doce, em Minas Gerais, visando à detecção de fármacos e herbicidas. Dentre os fármacos identificados, a classe das fluoroquinolonas — representada pela CIP e pela ENRO — apresentou as maiores concentrações, com destaque para a CIP, que atingiu valores de até 4854,6 ng L⁻¹. Nesse estudo, os autores associam a presença desses contaminantes à ausência de tratamento adequado dos efluentes e ao descarte direto de esgoto doméstico nas águas da bacia hidrográfica do Rio Doce. Além disso, enfatizam a necessidade de atenção especial a determinadas classes de contaminantes, estando entre elas as fluoroquinolonas.

1.2.2 – Imidacloprido

O imidacloprido (IMD, Figura 1.2) é um inseticida pertencente à classe dos neonicotinóides, atualmente a mais utilizada no mundo, sendo empregado principalmente no tratamento de sementes para proteção contra insetos sugadores e mastigadores¹². Os neonicotinóides atuam, predominantemente, como agonistas dos receptores nicotínicos de acetilcolina, bloqueando-os e afetando diretamente o sistema nervoso dos insetos¹³.

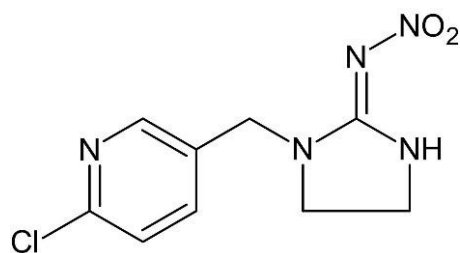


FIGURA 1.2 – Estrutura química do imidacloprido.

O IMD é um dos cinco neonicotinóides mais amplamente utilizados, juntamente com o acetamiprido, clotianidina, tiacloprido e tiametoxam. Dentre esses, apenas o acetamiprido permanece autorizado para aplicação na União Europeia. A proibição dos demais está associada a evidências científicas que demonstram que, devido ao seu amplo espectro de ação, os neonicotinóides afetam insetos não-alvo, incluindo polinizadores essenciais à agricultura, como as abelhas^{12,13}. A Figura 1.3, adaptada do artigo de PANG *et al.*¹⁴, mostra alguns dos organismos não-alvo ao qual esses inseticidas são potencialmente tóxicos e algumas rotas de contaminação do ambiente.

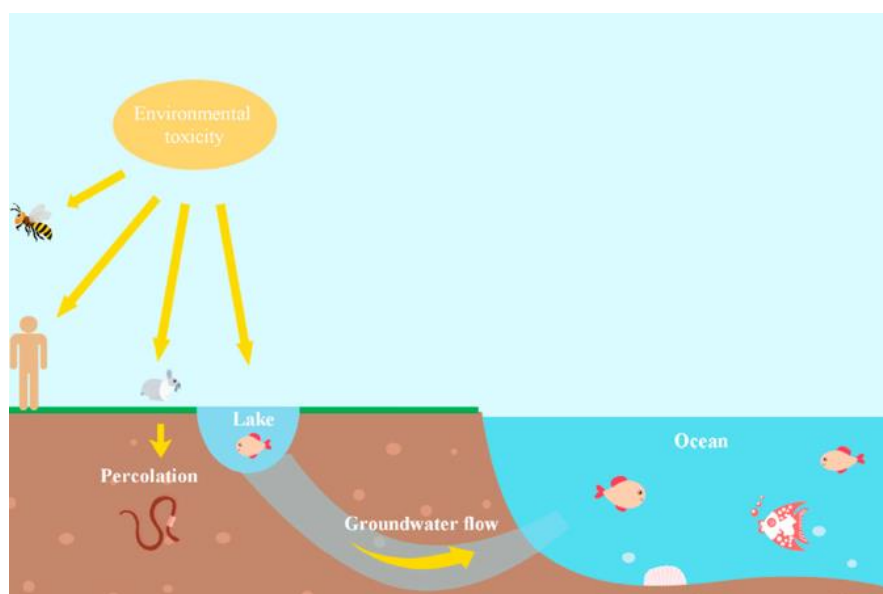


FIGURA 1.3 – Organismos não-alvo afetados pelos neonicotinóides (adaptada de PANG *et al.*¹⁴).

Devido a esses fatores, somados à elevada persistência dos neonicotinóides no ambiente — incluindo o IMD, que apresenta tempo de meia-vida de até 187 dias no solo¹² —, há uma crescente preocupação quanto à sua presença em diferentes compartimentos ambientais. Diversos estudos já reportaram a detecção desses inseticidas em baixas concentrações em efluentes, evidenciando seu potencial de contaminação difusa.

No estudo conduzido por MAHAI *et al.*¹⁵, foram analisadas 884 amostras de água potável, sendo 789 provenientes de água da torneira e 95 de águas subterrâneas, abrangendo 32 províncias na China. O trabalho investigou a presença de 10 neonicotinóides e alguns de seus principais metabólitos. Dentre os compostos analisados, o IMD foi o segundo neonicotinóide mais frequentemente detectado nas amostras, ficando atrás apenas do acetamiprido, no entanto, apresentou a maior concentração mediana entre todos os compostos avaliados.

Alguns estudos também relatam a presença desses inseticidas no Brasil, um dos maiores mercados de pesticidas do mundo. No estudo realizado por ACAYABA *et al.*¹⁶, foram analisadas 196 amostras de água, provenientes de fontes superficiais e subterrâneas, na maior região de cultivo de cana-de-açúcar do mundo, localizada no estado de São Paulo. O IMD foi detectado em 86% das amostras analisadas, sendo o pesticida encontrado em maior concentração, com valor máximo de 2579 ng L⁻¹.

A frequente presença desses contaminantes em efluentes aquáticos alerta para a ineficácia dos métodos de tratamento de efluentes utilizados no tratamento desses compostos.

1.3 – Processos oxidativos avançados

O tratamento biológico é o método mais comum no tratamento de efluentes, sendo amplamente utilizado devido ao seu baixo custo e à eficiência na remoção de matéria orgânica por meio da ação de microrganismos aeróbicos e/ou

anaeróbicos¹⁷. No entanto, esse tipo de tratamento apresenta limitações na remoção de certos compostos considerados ambientalmente preocupantes, que, por serem tóxicos e recalcitrantes, resistem à biodegradação e podem permanecer no ambiente por longos períodos¹⁸.

Diante desse cenário, novos métodos vêm sendo investigados com o objetivo de viabilizar o tratamento adequado desses compostos. Entre as alternativas estudadas, os POAs se destacam como estratégias promissoras, devido à sua elevada eficiência na degradação de contaminantes de preocupação ambiental¹⁹.

Os POAs, por definição, envolvem o tratamento dos compostos orgânicos através da geração *in situ* de espécies com um alto potencial de oxidação, como os radicais hidroxila (HO^\bullet , $E^0_{\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}} = 1,8 - 2,7 \text{ V}$) e os radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, $E^0_{\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}} = 2,5 - 3,1 \text{ V}$)¹⁹.

Essas espécies radicalares podem ser geradas por diferentes métodos, o que permite a classificação dos diversos POAs com base no mecanismo de geração dos oxidantes. No estudo de MIKLOS *et al.*¹⁹, é apresentado um esquema (Figura 1.4) que reúne os principais POAs, suas respectivas classificações e o nível de aplicação em que cada processo foi testado: em branco, os processos já avaliados em escala total, em cinza, os testados em escala piloto e em preto, aqueles investigados apenas em escala de bancada até 2018. Nesse trabalho, os POAs mais promissores são divididos em cinco classes: POAs baseados em ozônio, radiação UV, eletroquímicos, catalíticos e físicos.

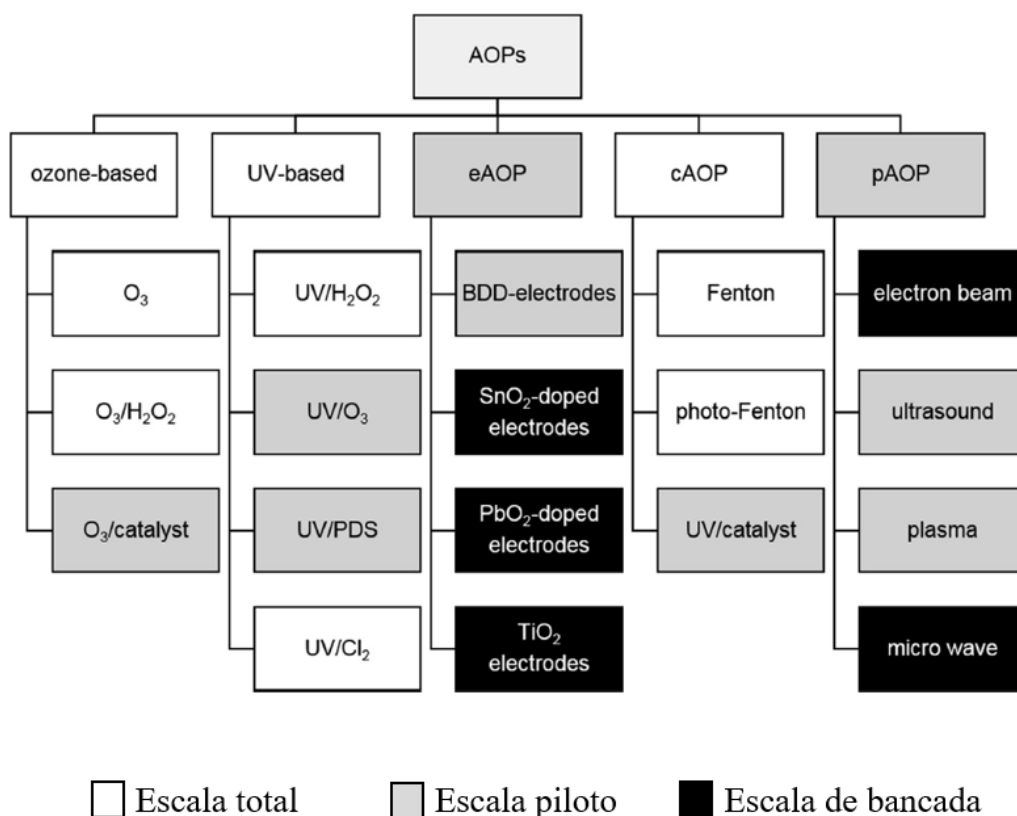


FIGURA 1.4 – Principais POAs (Adaptada de MIKLOS *et al.*¹⁹).

Os POAs baseados em ozônio têm como base o ozônio atuando como um oxidante, espécie altamente seletiva e que ataca primeiramente grupos funcionais ricos em elétrons, aminas e anéis aromáticos ativados. Além disso, HO[•] é formado como subproduto da reação do ozônio com a matéria orgânica ou da reação do ozônio com íons hidroxila (HO⁻)¹⁹.

Já os POAs baseados em radiação UV utilizam, na maioria dos casos, lâmpadas UVC para a ativação de espécies promotoras de radicais, como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e o íon persulfato (S₂O₈²⁻). Além disso, a própria radiação UV aplicada já é capaz de promover oxidação da matéria orgânica. As fontes de irradiação UV geralmente consistem em lâmpadas de mercúrio de baixa ou média pressão, com espectros de emissão mono ou policromáticos. Alternativamente, alguns estudos têm explorado o uso de lâmpadas de LED como fonte de radiação, representando uma alternativa mais sustentável ao evitar o uso de mercúrio¹⁹.

Em se tratando dos POAs baseados em eletroquímica, os HO• são formados por meio da oxidação parcial da água e permanecem adsorvidos na superfície do eletrodo, onde atuam na oxidação da matéria orgânica. As propriedades físico-químicas dos materiais utilizados como eletrodos influenciam diretamente a adsorção desses radicais e, conseqüentemente, sua eficiência oxidativa. Nesse contexto, diversos estudos têm sido conduzidos com o objetivo de desenvolver eletrodos que apresentem bom desempenho associado a viabilidade econômica¹⁹.

Os POAs catalíticos, como o processo Fenton, baseiam-se na reação entre o íon ferroso (Fe²⁺) e o H₂O₂ para a geração de HO•, conforme representado na Equação 1.1. Além disso, também têm sido investigados os processos fotocatalíticos, que podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos, a depender da solubilidade do catalisador empregado¹⁹.



Por fim, os POAs físicos envolvem a utilização de diferentes formas de energia física, como ondas mecânicas, radiação eletromagnética, descargas elétricas ou feixes de partículas, para realizar gerar espécies reativas ou degradar diretamente os compostos orgânicos¹⁹.

Devido a vantagens como ação desinfetante, alta estabilidade das espécies promotoras de radicais, além do alto potencial de oxidação, e eficácia sob condições brandas de pH e temperatura, o presente trabalho terá como foco os POAs baseados em irradiação UV²⁰.

1.3.1 – Processos oxidativos avançados baseados em UV

Esses processos se baseiam no fornecimento de energia aos compostos químicos por meio da radiação, que é absorvida por determinadas moléculas, promovendo sua excitação eletrônica. Ao atingirem o estado excitado, as moléculas podem ter suas ligações enfraquecidas, levando à dissociação e consequente formação de espécies radicalares. Esses radicais iniciam uma série de reações em cadeia que auxiliam na oxidação da matéria orgânica. A geração dessas espécies pode ocorrer tanto pela homólise de ligações frágeis quanto pela transferência eletrônica do estado excitado da molécula orgânica para o oxigênio molecular (O_2), formando o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$)²¹.

A fotodegradação pode ocorrer de forma direta ou indireta. Na forma direta, a interação da radiação eletromagnética com os contaminantes resulta na quebra das moléculas em fragmentos cada vez menores, até sua completa degradação. Esse tipo de mecanismo está presente em todos os processos que envolvem irradiação UV. Por outro lado, na fotodegradação indireta, a oxidação dos contaminantes é mediada por espécies radicalares geradas a partir da interação da radiação com compostos promotores de radicais, que irão acelerar significativamente o processo de degradação²¹.

Alguns desses promotores geram espécies radicalares com um elevado poder oxidativo, como o H_2O_2 e o íon $S_2O_8^{2-}$, já mencionados anteriormente, que atuam como precursores dos radicais HO^{\bullet} e sulfato $SO_4^{\bullet-}$, respectivamente, conforme representado nas Equações 1.2 e 1.3²².



1.3.1.1 – UV/H₂O₂

O processo que utiliza a irradiação UV acoplada ao H₂O₂ é um dos POAs baseados em UV mais estudados e aplicados. Dentre as vantagens desse método, destaca-se o fato de o H₂O₂ ser um reagente de fácil aquisição, apresentar boa estabilidade e permitir armazenamento por longos períodos. Diversos fatores podem influenciar a eficiência desse processo, tais como o pH da solução, a concentração de H₂O₂ e a composição da matriz aquosa, entre outros²⁰.

Embora concentrações elevadas de H₂O₂ favoreçam a geração de radicais HO•, esse excesso pode induzir à recombinação dessas espécies reativas, reduzindo a taxa de oxidação dos compostos-alvo, conforme ilustrado na Equação 1.4. Além disso, o excesso de H₂O₂ pode levar à atuação deste como um sequestrante de radicais HO•, resultando na formação de radicais hidropoxila (HO₂•), conforme mostrado na Equação 1.5 — espécies com menor potencial oxidativo, que comprometem a eficiência do processo²³.



Uma das principais preocupações associadas a esse método é a possível toxicidade dos produtos de degradação gerados durante o tratamento, os quais podem permanecer em solução caso os contaminantes não sejam completamente mineralizados. Diante disso, é fundamental realizar a identificação desses subprodutos, tanto para avaliar sua relevância ambiental quanto para determinar seu potencial tóxico para organismos vivos²⁴.

1.3.1.2 – UV/S₂O₈²⁻

Os processos envolvendo radicais SO₄^{•-} podem resultar na formação simultânea de radicais HO[•], devido à reação do SO₄^{•-} com moléculas de água, reação rápida com $k(\text{HO}^\bullet) \sim 1 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, conforme ilustrado na Equação 1.6²².



Além da contribuição de ambas as espécies radicalares, os POAs baseados em radicais SO₄^{•-} se destacam como alternativas promissoras devido à elevada eficiência quântica (ϕ_{254}) do íon S₂O₈²⁻ quando ativado por irradiação UVC. No comprimento de onda de 254 nm, a ϕ_{254} do S₂O₈²⁻ é aproximadamente 40% superior à do H₂O₂, apresentando valores de 1,4 e 1,0, respectivamente¹⁹.

O excesso de S₂O₈²⁻, assim como para o H₂O₂, pode levar a uma recombinação de radicais, como ilustrado na Equação 1.7, diminuindo a eficiência do processo²⁵.



Entretanto, um dos principais problemas associados à utilização de POAs baseados em radicais SO₄^{•-} é a salinização da água tratada devido à formação de íons sulfato (SO₄²⁻). Em concentrações elevadas, esses íons podem representar riscos à saúde humana, sendo que, de acordo com a resolução nº 357/2005 (Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a concentração máxima de sulfato é de 250 mg L⁻¹ em efluentes e água doce²⁶. Por essa razão, é recomendável que esses processos sejam conduzidos com concentrações reduzidas de S₂O₈²⁻, de modo a

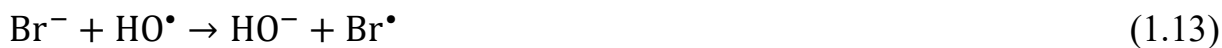
manter os níveis de sulfato gerado bem abaixo desse limite e evitando a necessidade de utilizar técnicas para a remoção desse sal.

1.3.2 – Interferência dos compostos orgânicos e inorgânicos

A maioria dos experimentos é realizada em laboratório, sob condições controladas, incluindo o uso de água deionizada, isenta de interferentes. Essa prática é fundamental para a avaliação precisa dos parâmetros estudados, entretanto, não representa fielmente as condições reais, nas quais as matrizes aquosas são mais complexas e contêm compostos orgânicos e inorgânicos que podem influenciar o desempenho do processo aplicado.

Os compostos presentes na matriz aquosa podem exercer efeitos promotores ou inibitórios sobre os POAs baseados UV. Compostos orgânicos naturais, por exemplo, podem atuar de forma inibitória ao promoverem a atenuação da luz ou ao funcionarem como sequestrantes de radicais. Por outro lado, também podem exercer papel promotor, atuando como fotossensibilizadores e gerando espécies reativas de oxigênio a partir da interação com a luz. No caso dos compostos inorgânicos — como carbonato/bicarbonato, nitrato/nitrito, sulfato, cloreto e brometo —, o efeito também pode variar. Tais espécies podem inibir o processo ao sequestrarem radicais reativos e formarem espécies com menor potencial oxidativo, conforme ilustrado nas Equações 1.7 a 1.13. Contudo, em algumas situações, podem atuar como promotores, formando espécies radicalares por meio de reações fotoinduzidas, como é o caso do nitrato, conforme demonstrado nas Equações 1.14 e 1.15²².





A influência dessas espécies sobre os POAs baseados em UV dependerá de sua concentração na matriz e do tipo de oxidante empregado, uma vez que a velocidade de reação desses compostos com os diferentes radicais pode variar significativamente. Um exemplo é o íon carbonato (CO_3^{2-}), que apresenta uma constante de reação consideravelmente maior com radicais HO^\bullet do que com radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$, conforme ilustrado nas Equações 1.16 e 1.17 contendo a constante cinética de cada reação²².



No estudo realizado por QI *et al.*²⁷, foi investigada a influência de compostos orgânicos e inorgânicos na degradação da flumequina, utilizando a ativação do peroximonossulfato (HSO_5^-) por irradiação UV. Os autores relataram que a maioria dos íons inorgânicos causou leve inibição do processo oxidativo, independentemente de estarem em baixas ou altas concentrações. O íon Fe^{3+} , especialmente em concentrações elevadas, promoveu forte inibição da oxidação, enquanto o íon Mg^{2+} , em contrapartida, favoreceu a degradação da flumequina. Entre os compostos orgânicos avaliados, destacou-se o ácido húmico, cuja

presença reduziu a taxa de oxidação de forma proporcional à sua concentração, efeito atribuído principalmente à atenuação da radiação UV.

1.4 – Toxicidade

A degradação de poluentes tóxicos constitui um dos principais objetivos dos métodos de tratamento de efluentes, incluindo os POAs. No entanto, a oxidação de um contaminante não implica, necessariamente, sua completa mineralização nem garante a remoção total da toxicidade do meio. Durante o processo, a molécula original pode ser transformada em subprodutos que preservam sua atividade tóxica — especialmente quando o grupo funcional ativo permanece intacto — ou, ainda, originar compostos com toxicidade superior à do contaminante de partida²⁸.

Dessa forma, torna-se essencial monitorar a evolução da toxicidade ao longo do tratamento, a fim de garantir que a solução final não apresente efeitos tóxicos após o processo aplicado. Para isso, são conduzidos ensaios de toxicidade, os quais, em geral, utilizam microrganismos, animais ou plantas presente no meio ambiente, avaliando os efeitos adversos em espécies específicas por meio de testes baseados na ecotoxicidade.

Alguns dos ensaios comumente utilizados para a avaliação da toxicidade incluem: toxicidade aguda, que avalia os efeitos tóxicos do meio sobre organismos como bactérias, peixes e algas; toxicidade genética, que investiga o potencial de danos ao material genético, como DNA e cromossomos; e toxicidade estrogênica, que emprega leveduras recombinantes para identificar a atividade estrogênica presente no efluente. Além desses, outros testes também podem ser empregados, dependendo dos objetivos do estudo²⁸.

Além disso, existem programas computacionais, como o ECOSAR (sigla em inglês para software de relação ecológica entre estrutura e atividade), capazes de estimar a toxicidade de determinadas substâncias químicas em

ambientes aquáticos com base em suas estruturas moleculares²⁸. O uso dessa técnica é de grande valor, pois permite prever os efeitos tóxicos sobre diversos organismos sem a necessidade de realizar ensaios experimentais, além de possibilitar a avaliação da toxicidade dos produtos de degradação gerados.

1.5 – Objetivos

1.5.1 – Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo investigar a oxidação simultânea de quatro micropoluentes (norfloxacin - NOR, ciprofloxacina - CIP, enrofloxacin - ENRO e imidacloprido - IMD) por meio da ativação *in situ* dos oxidantes H_2O_2 e do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ utilizando irradiação UVC.

1.5.2 – Objetivos específicos

Como objetivos específicos pretende-se:

- a) Avaliar o desempenho dos diferentes processos (UVC/ H_2O_2 e UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) na degradação simultânea dos quatro micropoluentes, investigando os efeitos da concentração dos oxidantes e da composição da matriz aquosa;
- b) Acompanhar a evolução da toxicidade das soluções ao longo do tratamento, sob as condições otimizadas, para os diferentes processos;
- c) Comparar o consumo energético e o custo operacional dos diferentes processos de oxidação.

2 – MATERIAL E MÉTODOS

2.1 – Reagentes e soluções

Os reagentes químicos utilizados na realização desse trabalho foram os seguintes: IMD (imidacloprido, Milenia Agrociencias S/A), CIP (cloridrato de ciprofloxacina monoidratado, EMS), NOR (norfloxacina, Vita Nova), ENRO (enrofloxacina, Sigma Aldrich), H₂O₂ (P.A., Synth), Na₂S₂O₈ (P.A., Sigma Aldrich), Na₂S₂O₃ (P.A., Synth), KI (P.A., Sigma Aldrich), NaOH (P.A., Synth), H₂SO₄ (P.A., Synth), metanol (grau HPLC, Merck), HCOOH (P.A., JT Baker), isopropanol (P.A., Panreac), álcool terc-butílico (P.A., Neon) e *p*-benzoquinona (P.A. JT Baker).

Todos os reagentes químicos foram utilizados sem a realização de um tratamento prévio. O preparo das soluções foi realizado utilizando água deionizada (Sistema Millipore Milli-Q - $\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

2.2 – Equipamentos

Para a pesagem dos reagentes sólidos, foram utilizadas duas balanças das marcas Mettler Toledo (modelo AB204, com escala de 10 mg a 210 g) e Sartorius (modelo CP225D, com escala de 0,01 mg a 220 g). As micropipetas utilizadas foram da marca Kasvi Plus (2 – 20 μL , 20 – 200 μL e 100 – 1000 μL) e Labmate (1000 – 5000 μL). Para facilitar a solubilização de algumas soluções foi utilizado o banho ultrassom Unique (modelo Ultra Cleaner 750).

Durante os experimentos de oxidação, a agitação da solução foi realizada com um agitador magnético da marca IKA (modelo RCTBS032). O monitoramento do pH ao longo dos experimentos foi feito com um medidor de pH da marca Quimis (modelo Q400MT) e, quando necessário, o pH era ajustado usando soluções de NaOH e H₂SO₄ diluídas. A temperatura da solução foi mantida

constante com o auxílio de um banho termostático da marca NESLAB Instruments (modelo R134A).

2.3 – Oxidação dos micropoluentes

Os experimentos de oxidação dos micropoluentes orgânicos — CIP, NOR, ENRO e IMD, partindo-se de uma concentração inicial de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ — foram conduzidos em um frasco de vidro encamisado (volume de 0,5 L), que permitia o controle da temperatura da solução. O sistema era equipado com agitador magnético e um tubo de quartzo, no qual foi inserida uma lâmpada UVC de 5 W (OSRAM), com principal linha de emissão em 253,7 nm e irradiância de $49,1 \text{ mW cm}^{-2}$, conforme apresentado no trabalho de SÁNCHEZ-MONTES *et al*²⁹. Para evitar interferências externas, o sistema experimental foi envolto com cartolina preta. As dimensões do sistema experimental estão descritas na seção A do apêndice.

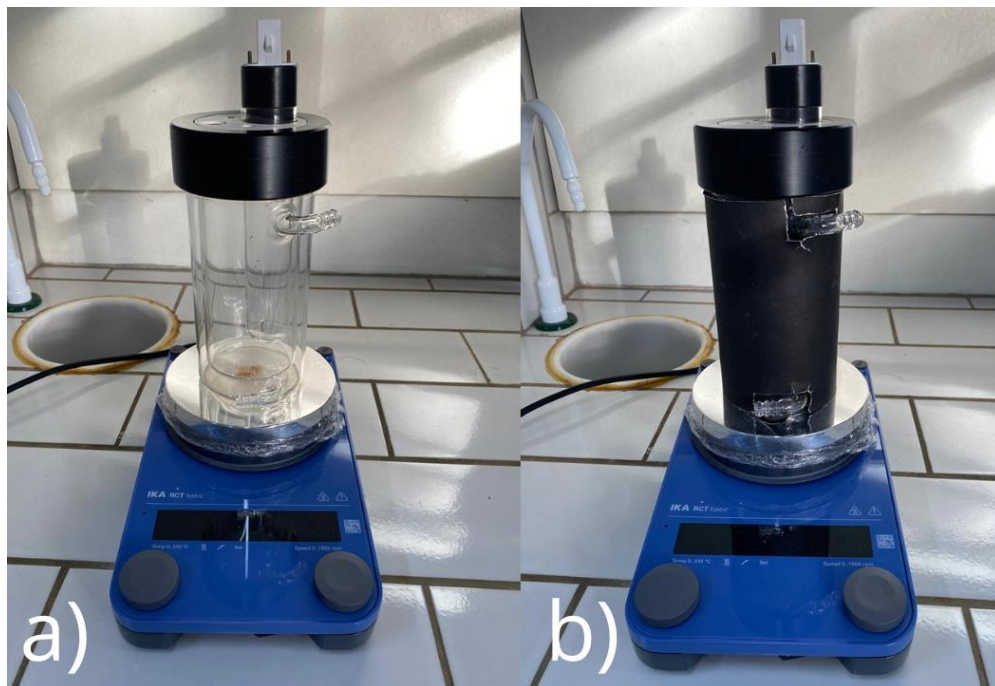


FIGURA 2.1 – (a) Sistema experimental utilizado para os ensaios de degradação; (b) Sistema experimental protegido com cartolina preta.

Alguns experimentos de controle foram realizados, usando o método químico (somente os oxidantes, H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ou o método fotoquímico (somente a lâmpada UVC), a fim de compreender o efeito sinérgico dos dois métodos acoplados.

Algumas condições permaneceram fixas em todos os experimentos: concentração dos micropoluentes igual a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, pH 7, tempo de tratamento de 60 min, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, volume da solução de 0,25 L e agitação magnética da solução de 450 rpm.

Preliminarmente, o efeito da potência nominal da lâmpada (5 e 9 W) foi avaliado. Para isso, realizou-se a oxidação dos micropoluentes durante 60 min, utilizando apenas lâmpadas UVC. Após a definição da potência da lâmpada UVC, o próximo passo foi a investigação do efeito da concentração das espécies oxidantes H_2O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. As concentrações estudadas foram de 62,5, 125, 250, 500 e $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ (ou seja, 14,88, 29,75, 59,51, 119,02 e $238,03 \text{ mg L}^{-1}$, de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, respectivamente, e 2,13, 4,25, 8,50, 17,01 e $34,01 \text{ mg L}^{-1}$, de H_2O_2 , respectivamente).

2.3.1 – Análise dos experimentos de oxidação

Para acompanhar o decaimento da concentração dos poluentes, utilizou-se a técnica de cromatografia líquida de ultra-alta eficiência, empregando um cromatógrafo da marca Shimadzu (modelo Nexera LC-40) equipado com uma bomba (modelo LC-40D), um detector UV-Vis (modelo SPD-M40), um auto-injetor (modelo SIL-40), um degaseificador (modelo DGU-405) e um forno (modelo CTO-40S), gerenciados em computador por meio do aplicativo LC-Solution. As concentrações do IMD foram obtidas no comprimento de onda de 270 nm e, das fluoroquinolonas NOR, CIP e ENRO, em 278 nm. A coluna utilizada como fase estacionária foi uma Core-Shell C18 fase-reversa da Shimadzu (Shim-pack XR-ODS II, $75 \text{ mm} \times 3,0 \text{ mm d.i.}$, tamanho da partícula

de 22 μm , tamanho dos poros de 80 \AA). A fase móvel foi composta por uma mistura aquosa 0,1% (V/V) de ácido fórmico (eluente A) e metanol (eluente B) e foi utilizada em um modo de eluição em gradiente (iniciando com 10% de eluente B, aumentando para 30% em 8 min, retornando a 10% em 2 min e mantendo essa condição por mais 2 min), conforme exibido na Tabela 2.1 As variáveis operacionais como taxa de fluxo, volume de injeção e temperatura foram fixadas em 0,3 mL min^{-1} , 30 μL e 40 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A seção B, do apêndice, exibe as curvas de calibração, limite de quantificação e cromatogramas típicos obtidos. Em alguns casos, os coeficientes de correlação linear resultantes do processo de obtenção das constantes de velocidade de reação para a oxidação dos micropoluentes ficaram baixos (*ca.* 0,9), devido a dificuldades de integração no software. Este último foi mais proeminente para as fluoroquinolonas que apresentaram picos cromatográficos muito próximos.

TABELA 2.1 – Condições cromatográficas do modo de eluição em gradiente do analito.

Tempo / min	Fase móvel			Gradiente
	Fluxo / mL min^{-1}	% Linha A (ácido fórmico 0,1%)	% Linha B (metanol)	
0	0,3000	90,0	10,0	
0 - 8	0,3000	70,0	30,0	linear
8 - 10	0,3000	90,0	10,0	linear
10 - 12	0,3000	90,0	10,0	isocrático

A análise do consumo das espécies oxidantes empregou também a técnica de iodometria, de acordo com o trabalho de Andrade³⁰, com medições realizadas por um espectrofotômetro UV-Vis. Resumidamente, 1 mL da amostra contendo os micropoluentes e a espécie oxidante foi adicionado à 2 mL de uma solução composta por iodeto de potássio (KI , 0,6 mol L^{-1}) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3 , 0,06 mol L^{-1}). Em seguida, a mistura foi agitada e deixada em repouso por, no mínimo, 15 min, sendo posteriormente analisada no espectrofotômetro

UV-Vis da marca Shimadzu (modelo UV-1800). A intensidade máxima de absorvância das análises foi obtida no comprimento de onda de 352 nm.

2.3.2 – Análise em distintas matrizes aquosas

Após definir as condições otimizadas para a concentração dos oxidantes, foram realizados estudos variando-se a matriz da solução. Inicialmente, todos os experimentos utilizaram água deionizada. Entretanto, para compreender os efeitos dos íons inorgânicos e compostos orgânicos dissolvidos, foram realizados experimentos utilizando água da torneira e água simulada de uma estação de tratamento de esgoto municipal.

Para a amostra de água da torneira, foram realizadas determinações de alguns parâmetros físico-químicos, incluindo condutividade elétrica (medida com condutivímetro da marca GEHAKA, modelo CG2000), carbono orgânico total (COT, utilizando equipamento da GE Analytical Instruments, modelo InnovOx Laboratory) e pH. Também foi realizada a análise da composição dos íons presentes na água da torneira, utilizando a técnica de cromatografia iônica.

Nos experimentos realizados com água da torneira, a área correspondente à concentração dos micropoluentes no cromatógrafo apresentava-se inferior ao valor esperado com base na massa previamente adicionada. Esse comportamento provavelmente está associado à presença de cloro dissolvido, uma espécie altamente reativa que interage rapidamente com os contaminantes. Dessa forma, após a adição dos micropoluentes, a amostra era analisada por cromatografia, e a concentração remanescente era ajustada até se atingir o valor desejado de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$.

Além disso, a presença de cloro dissolvido foi quantificada por meio da técnica de iodometria na forma de hipoclorito (OCl^-), conforme descrito por

Andrade³⁰, com a mesma metodologia utilizada para análise do consumo das espécies oxidantes.

A água simulada de uma estação de tratamento de esgoto municipal foi preparada com base em estudos prévios realizados pelo grupo de pesquisa, como o de SÁNCHEZ-MONTES *et al.*³¹, adaptada do trabalho de ZHANG *et al.*³², utilizando-se as seguintes proporções e conforme mostrado na Tabela 2.2.

TABELA 2.2 – Composição da água simulada proveniente de uma estação de tratamento biológica.

Sais inorgânicos		Compostos orgânicos	
Sal	Concentração mg L ⁻¹	Composto	Concentração mg L ⁻¹
NaHCO ₃	96,0	Extrato de carne	1,8
MgSO ₄	60,0	Peptona	2,7
NaCl	580,0	Ácido húmico	4,2
K ₂ HPO ₄	7,0	Lignossulfonato de sódio	2,4
CaSO ₄ ·2H ₂ O	60,0	Lauril sulfato de sódio	0,9
(NH ₄) ₂ SO ₄	23,6	Ácido tânico	4,2
KCl	4,0	Goma arábica em pó	4,7

Para a água simulada também foram determinados os parâmetros físico-químicos, incluindo condutividade elétrica, COT e pH.

Um dos parâmetros utilizados para avaliar se o processo combinado apresenta efeito sinérgico é o índice de sinergia (IS), cujo valor pode ser determinado a partir da Equação 2.1, adaptada do trabalho de SOUZA *et al.*³³. Valores de IS superiores a 1 indicam efeito sinérgico, valores inferiores a 1 sugerem efeito inibitório e valores iguais a 1 demonstram ausência de sinergia ou inibição na combinação dos processos.

$$IS = \frac{k(\text{UVC}/\text{H}_2\text{O}_2 \text{ ou } \text{UVC}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{k(\text{UVC}) + k(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ ou } \text{S}_2\text{O}_8^{2-})} \quad (2.1)$$

onde $k(\text{UVC}/\text{H}_2\text{O}_2 \text{ ou } \text{UVC}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$, $k(\text{UVC})$ e $k(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ ou } \text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ são as constantes cinéticas ajustadas de pseudo-primeira ordem para os processos acoplados, fotoquímico e químico, respectivamente.

2.3.3 – Experimentos com sequestrantes de radicais

Foram realizados experimentos com o objetivo de identificar quais espécies radicalares estavam sendo formadas e qual era sua contribuição na oxidação dos micropoluentes. Para isso, adicionaram-se reagentes sequestrantes de radicais à solução, de modo a avaliar o papel de cada espécie no processo de degradação. Essa metodologia foi baseada no trabalho de LIANG e SU³⁴.

Os experimentos foram baseados no princípio de que os agentes sequestrantes de radicais reagem de forma extremamente rápida, impedindo que esses radicais atuem na oxidação dos micropoluentes. Utilizou-se isopropanol como sequestrador de radicais HO• e terc-butanol como sequestrador de radicais SO₄^{•-}. As constantes de velocidade dessas reações estão apresentadas na Tabela 2.3.

TABELA 2.3 – Constante de velocidade de reação entre as espécies sequestrantes e os radicais, adaptada de NÚÑEZ DE-LA ROSA *et al.*³⁵.

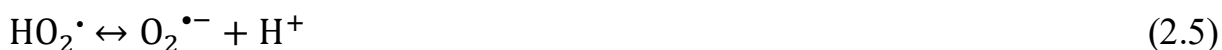
Composto	$k(\text{HO}\bullet)$ L (mol s) ⁻¹	$k(\text{SO}_4^{\bullet-})$ L (mol s) ⁻¹
Isopropanol	$2,8 \times 10^9$	6×10^7
Terc-butanol	$3,8 - 7,6 \times 10^8$	$4 - 9,1 \times 10^5$

Nos ensaios em que se utilizou o H₂O₂ como espécie oxidante, o radical gerado é o HO•, conforme ilustrado anteriormente na Equação 1.2. Por outro lado, nos experimentos com S₂O₈²⁻, os radicais inicialmente formados são

os $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Equação 1.3), os quais podem subsequentemente reagir com moléculas de água, gerando também radicais HO^{\bullet} (Equação 1.6).

Em função disso, no experimento com H_2O_2 foi utilizado apenas o isopropanol, um sequestrante específico de radicais HO^{\bullet} . Para o sistema com $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, foram conduzidos dois ensaios distintos: um com a adição de isopropanol e outro com a adição de terc-butanol, composto que reage preferencialmente com radicais HO^{\bullet} — devido à sua maior constante cinética com essa espécie — e também com parte dos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$, permitindo, assim, uma avaliação indireta da contribuição desta última no processo de oxidação. Ambas as espécies sequestrantes foram adicionadas em excesso, com 50 mmol L^{-1} de isopropanol e terc-butanol.

Além disso, foi analisado o efeito do radical $\text{O}_2^{\bullet-}$, espécie que pode ser formada a partir da interação entre a radiação eletromagnética e a água³⁶, como ilustrado nas Equações 2.2 a 2.5. Para isso, foi utilizado a *p*-benzoquinona, na concentração de 1 mmol L^{-1} , como sequestrante específico de radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ que, de acordo com o trabalho de FÓNAGY *et al.*³⁷, apresenta constante cinética de reação de $k(\text{O}_2^{\bullet-}) = 9,8 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



2.3.4 – Avaliação da inativação do efeito bactericida

Após a definição das condições otimizadas do processo de oxidação, foi realizado um ensaio com bactérias da espécie *Escherichia coli* K12 (*E. coli*),

com o objetivo de avaliar a toxicidade dos poluentes antes, durante e após o tratamento utilizando apenas luz UVC, UVC/H₂O₂ e UVC/S₂O₈²⁻. Para os dois últimos, foram utilizadas as condições otimizadas de concentração de oxidante.

Esses experimentos foram realizados no Departamento de Engenharia Química, em colaboração com o prof. Adilson José da Silva, no Laboratório de Fábricas Celulares (LaFaC). Esse laboratório possui nível de biossegurança NB2 e é adequado para a manipulação de alguns agentes biológicos que apresentam risco moderado aos seres humanos e ao meio ambiente.

Para esses ensaios, foram realizados os diferentes tratamentos e retiradas alíquotas de 5 mL em tempos pré-definidos (0, 30, 60, 120 e 180 min). Em cada amostra, foram adicionados triptona, extrato de levedura e NaCl, nas concentrações de 10, 5 e 5 g L⁻¹, respectivamente. Além disso, foram preparados três controles positivos, nos quais esses mesmos compostos foram adicionados a tubos Falcon contendo apenas água deionizada. Dentro de uma cabine de biossegurança esterilizada, todas as amostras foram filtradas com o auxílio de seringas acopladas a cartuchos com poros de 0,22 µm e, em seguida, transferidas para tubos Falcon de 15 mL previamente autoclavados. Posteriormente, com o uso de uma micropipeta, 3 mL das amostras filtradas foram transferidos para outros tubos Falcon autoclavados, a fim de padronizar o volume das amostras.

Após esse processo, uma cultura de *E. coli* cultivada na noite anterior foi utilizada para o inóculo. Foram adicionados 2,5 µL da cultura em cada amostra, na intenção de obter uma concentração de 9,5 UFC mL⁻¹ (UFC sendo sigla para unidade formadora de colônia). Subsequentemente, as amostras foram levadas a um *shaker*, nas condições de 200 rpm e 37 °C, durante 24 h. Por fim, foram feitas análises em um espectrofotômetro UV-Vis analisando a absorbância das amostras no comprimento de onda de 594 nm, e a toxicidade foi avaliada de acordo com o índice de inibição, de acordo com o trabalho de SILAMBARASAN e VANGNAI³⁸ utilizando como base de cálculo a Equação 2.6:

$$I = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \quad (2.6)$$

sendo I o índice de inibição, A_0 a absorvância média dos controles positivos e A a absorvância da amostra contendo os micropoluentes.

Esses ensaios foram realizados em triplicatas, devido à grande variação geralmente obtida na manipulação de organismos vivos e, para evitar que houvesse qualquer interferência das espécies oxidantes afetando na toxicidade das amostras, foram adicionados 40 μL de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 1 mol L^{-1} logo após a coleta das amostras, nos tempos informados anteriormente.

2.3.5 – Consumo energético e custo operacional

Foi realizada uma comparação do consumo energético e custo operacional entre os processos UVC/ H_2O_2 e UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, com base na metodologia proposta por SÁNCHEZ-MONTES *et al.*³⁹. A análise considerou o custo total ($\text{Custo}/O_{\text{TOTAL}}$, em $\text{R}\$ \text{m}^{-3} \text{ordem}^{-1}$) de remoção do IMD, contaminante que apresentou a menor velocidade de oxidação entre os micropoluentes avaliados. O cálculo contemplou tanto o custo relacionado ao consumo de energia elétrica ($\text{Custo}/O_{\text{UVC}}$) quanto o custo associado ao uso dos reagentes ($\text{Custo}/O_{\text{oxidante}}$). O valor de $\text{Custo}/O_{\text{UVC}}$ é obtido com base na energia elétrica (EE, em kW h) necessária para promover a oxidação do IMD em 1 m^3 de água por ordem de reação, conforme descrito nas Equações 2.7–2.9.

$$\text{Custo}/O_{\text{TOTAL}} = \text{Custo}/O_{\text{UVC}} + \text{Custo}/O_{\text{oxidante}} \quad (2.7)$$

$$\text{Custo}/O_{\text{UVC}} = \frac{\text{EE}}{O_{\text{UVC}}} \times \text{custo da eletricidade} \quad (2.8)$$

$$\frac{\text{EE}}{O_{\text{UVC}}} = \frac{2,303P}{60Vk} \quad (2.9)$$

sendo P a potência emitida pela lâmpada, calculada como o produto entre a taxa de fluência e a área iluminada do frasco ($P = 49,1 \text{ mW cm}^{-2} \times 305,5 \text{ cm}^2 = 15,0 \text{ W}$), V o volume da solução, k a constante cinética de pseudo-primeira ordem de degradação do IMD, e os fatores 2,303 e 60 utilizados para a conversão de logaritmo e de min para h, respectivamente. De acordo com dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL)⁴⁰, o valor médio do kW h para consumidores comerciais no Brasil foi de R\$ 0,684. Para as informações referentes ao custo dos oxidantes, foram utilizados os dados do Comex stat⁴¹, que é o sistema oficial de estatísticas do comércio exterior do Brasil.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Efeito da potência da lâmpada

Inicialmente, a proposta experimental prévia era a utilização de uma lâmpada UVC com potência nominal de 9 W para promover a oxidação dos micropoluentes orgânicos. No entanto, durante o ensaio preliminar, observou-se uma redução expressiva na concentração dos poluentes nos estágios iniciais do experimento, o que comprometeria a análise detalhada dos resultados dos efeitos de outras variáveis e dificultaria eventuais ajustes nos parâmetros experimentais.

Com o objetivo de contornar essa limitação, foi realizado um novo ensaio empregando uma lâmpada UVC de menor potência, com 5 W. A comparação entre os perfis de degradação de cada micropolvente, obtidos com as duas lâmpadas, está apresentada na Figura 3.1.

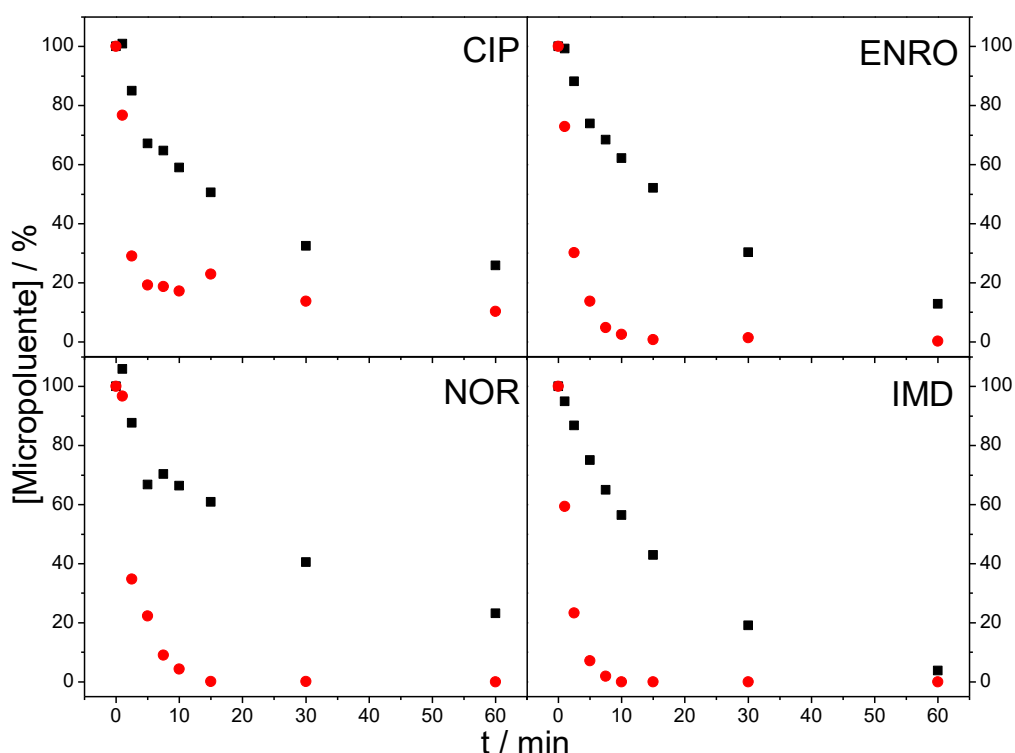


FIGURA 3.1 – Decaimento relativo da concentração dos micropoluentes em função do tempo de tratamento para as lâmpadas com diferentes potências nominais. Legenda: (■) 5 W e (●) 9 W.

Como pode ser observado, a oxidação completa dos micropoluentes utilizando a lâmpada de 9 W ocorre em aproximadamente 15 min. Por outro lado, ao empregar a lâmpada de 5 W, a velocidade de oxidação dessas espécies foram inferiores, conforme esperado, devido à menor irradiância associada a essa fonte²⁹. A Tabela 3.1 apresenta as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem obtidas para os processos de degradação com ambas as potências de lâmpada. Ainda assim, a lâmpada de 5 W também promove uma degradação considerável no intervalo de 60 min.

TABELA 3.1 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (k) para a oxidação de cada micropolvente no tratamento usando a lâmpada UVC de 5 W e 9 W.

Micropolvente	k / min^{-1}		k / min^{-1}	
	5 W	R^2	9 W	R^2
NOR	0,033	0,94	0,30	0,92
CIP	0,047	0,92	0,35	0,93
ENRO	0,044	0,99	0,41	0,99
IMD	0,056	0,99	0,55	0,99

Apesar da utilização da lâmpada de 9 W ser a mais adequada em situações reais, em termos de taxa de oxidação, o estudo de outras variáveis comprometeria sua análise em função da elevada velocidade de oxidação (uma ordem de grandeza superior). No passado, nosso grupo constatou que a utilização da lâmpada de 5 W resultou em oxidação e mineralização similares para o herbicida picloram⁴². Com base nesses resultados, a lâmpada com potência de 5W foi utilizada para os próximos experimentos de degradação dos micropoluentes.

3.2 – Efeito da concentração do oxidante

Após a definição da potência nominal da lâmpada, foram conduzidos experimentos visando avaliar o efeito da concentração dos agentes oxidantes na velocidade de degradação dos micropoluentes. As concentrações investigadas

foram de 62,5, 125, 250, 500 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, tanto para o H_2O_2 quanto para o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Como resultado esperado, supunha-se que o aumento na concentração de cada agente oxidante levaria a uma maior degradação dos micropoluentes, em razão da formação de uma quantidade mais elevada de radicais em solução. Os ensaios confirmaram essas expectativas, demonstrando que, nos experimentos com H_2O_2 , a taxa de remoção dos micropoluentes aumentou progressivamente com a elevação da concentração de 62,5 até 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, conforme ilustrado na Figura 3.2.

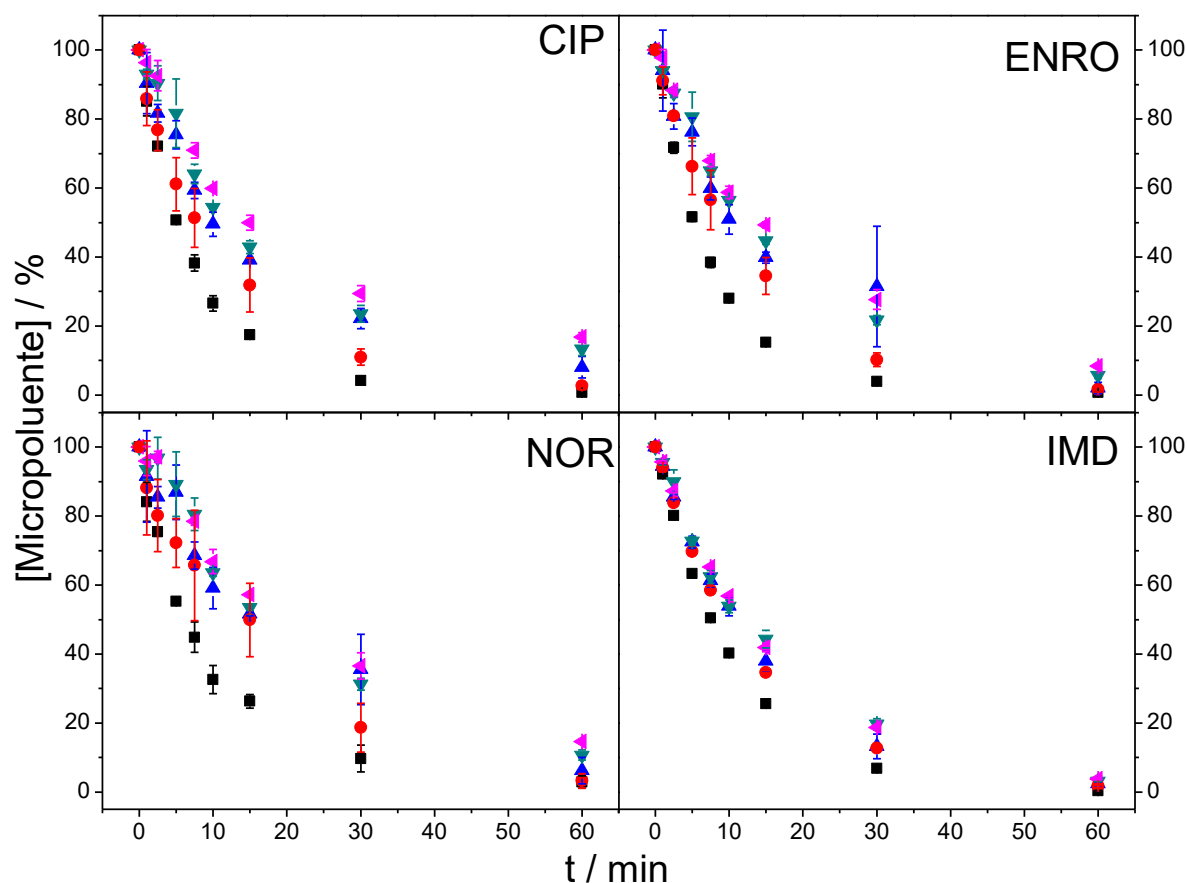


FIGURA 3.2 – Decaimento relativo da concentração dos micropoluentes em função do tempo de tratamento para as distintas concentrações de H_2O_2 . Legenda: (■) 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, (●) 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$, (▲) 250 $\mu\text{mol L}^{-1}$, (▼) 125 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (◄) 62,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

Entretanto, apesar do aumento progressivo na degradação com o aumento da concentração de H_2O_2 , as diferenças entre as taxas de remoção não foram expressivas. As Tabelas 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 apresentam as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação de cada micropolvente, sendo que o desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

TABELA 3.2 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da CIP utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 .

$[\text{H}_2\text{O}_2] / \mu\text{mol L}^{-1}$	k / min^{-1}	R^2
1000	$0,130 \pm 0,006$	$0,996 \pm 0,002$
500	$0,09 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,01$
250	$0,063 \pm 0,003$	$0,98 \pm 0,01$
125	$0,053 \pm 0,006$	$0,97 \pm 0,01$
62,5	$0,044 \pm 0,003$	$0,9790 \pm 0,0002$

TABELA 3.3 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da ENRO utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 .

$[\text{H}_2\text{O}_2] / \mu\text{mol L}^{-1}$	k / min^{-1}	R^2
1000	$0,133 \pm 0,006$	$0,997 \pm 0,002$
500	$0,08 \pm 0,01$	$0,992 \pm 0,002$
250	$0,060 \pm 0,009$	$0,94 \pm 0,04$
125	$0,053 \pm 0,003$	$0,995 \pm 0,004$
62,5	$0,047 \pm 0,001$	$0,995 \pm 0,003$

TABELA 3.4 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da NOR utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 .

$[\text{H}_2\text{O}_2] / \mu\text{mol L}^{-1}$	k / min^{-1}	R^2
1000	$0,106 \pm 0,008$	$0,986 \pm 0,005$
500	$0,06 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,01$
250	$0,044 \pm 0,005$	$0,947 \pm 0,004$
125	$0,038 \pm 0,002$	$0,98 \pm 0,01$
62,5	$0,03426 \pm 0,00001$	$0,990 \pm 0,002$

TABELA 3.5 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da IMD utilizando diferentes concentrações de H₂O₂.

[H ₂ O ₂] / μmol L ⁻¹	<i>k</i> / min ⁻¹	R ²
1000	0,091 ±0,001	0,99988 ±0,00005
500	0,071 ±0,01	0,9999 ±0,0001
250	0,064 ±0,005	0,9995 ±0,0003
125	0,0577 ±0,0006	0,994 ±0,005
62,5	0,057 ±0,001	0,9997 ±0,0002

Outro fator analisado foi o consumo de H₂O₂, que foi baixo para todas as concentrações, como pode ser observado na Figura 3.3.

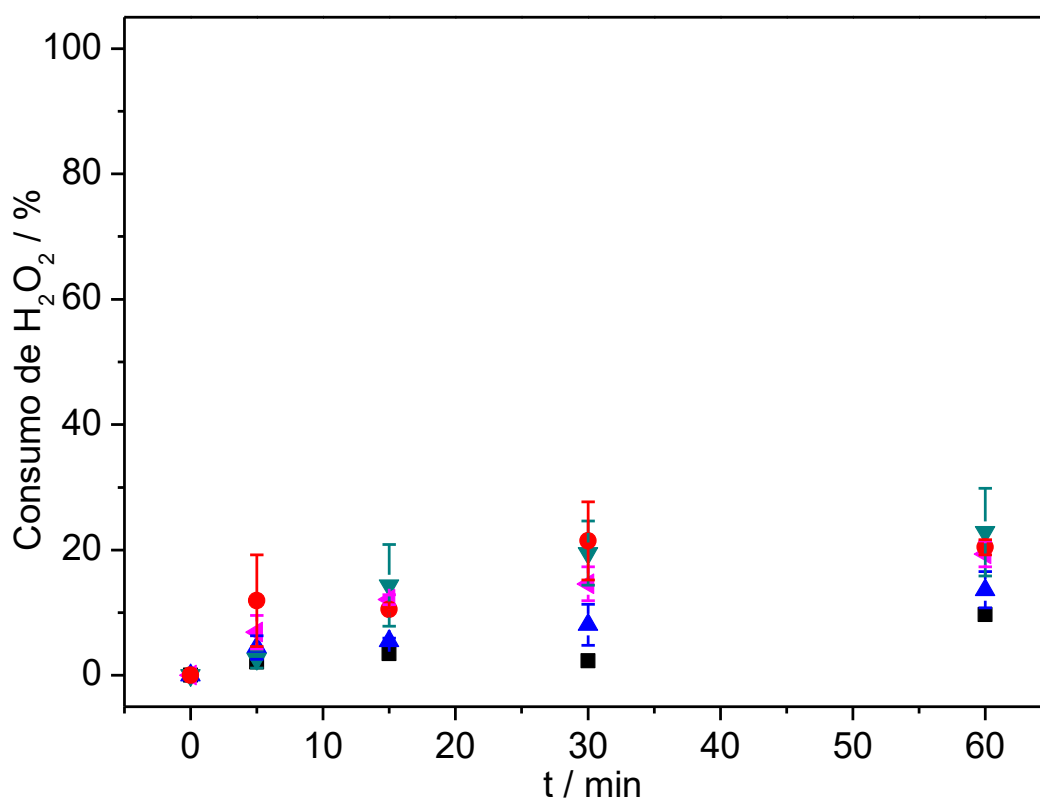


FIGURA 3.3 – Consumo das diferentes concentrações de H₂O₂ para a degradação dos micropoluentes. Legenda: (■) 1000 μmol L⁻¹, (●) 500 μmol L⁻¹, (▲) 250 μmol L⁻¹, (▼) 125 μmol L⁻¹ e (◄) 62,5 μmol L⁻¹. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

A partir desses dados, observa-se que o aumento na concentração de H₂O₂ não resulta em um aumento proporcional na degradação dos

micropoluentes, de modo que o uso excessivo do oxidante contribui apenas para o desperdício de reagentes e o aumento dos custos operacionais do processo. Esse comportamento sugere a existência de um limite ótimo para a concentração do oxidante, acima do qual os radicais HO[•] formados passam a se recombinar (vide Equação 1.4) e participar de reações paralelas (Equações 1.5 e 3.1–3.3), reduzindo sua eficiência na oxidação dos micropoluentes presentes no meio. Um comportamento semelhante foi relatado por GUO *et al.*²³ em um estudo sobre a degradação fotoquímica da ciprofloxacina, no qual se observou que, para concentrações de H₂O₂ superiores a 5 mmol L⁻¹, o aumento marginal na constante cinética de degradação diminuía de forma significativa.



A análise da constante cinética de degradação de cada micropoluinte em função da concentração de H₂O₂ consumida, apresentada na Figura 3.4, evidencia uma relação linear. Essa tendência é mais pronunciada para as fluoroquinolonas, enquanto para o IMD o comportamento linear é menos expressivo.

Com base nisso, a concentração de 500 μmol L⁻¹ de H₂O₂ mostrou-se a mais promissora, uma vez que promoveu a oxidação quase completa dos micropoluentes em 60 min, desempenho semelhante ao observado com 1000 μmol L⁻¹. Além disso, apresentou um percentual de consumo do oxidante relativamente elevado em comparação às demais concentrações testadas. Dessa forma, essa condição foi definida como a concentração ótima de H₂O₂ para os experimentos subsequentes.

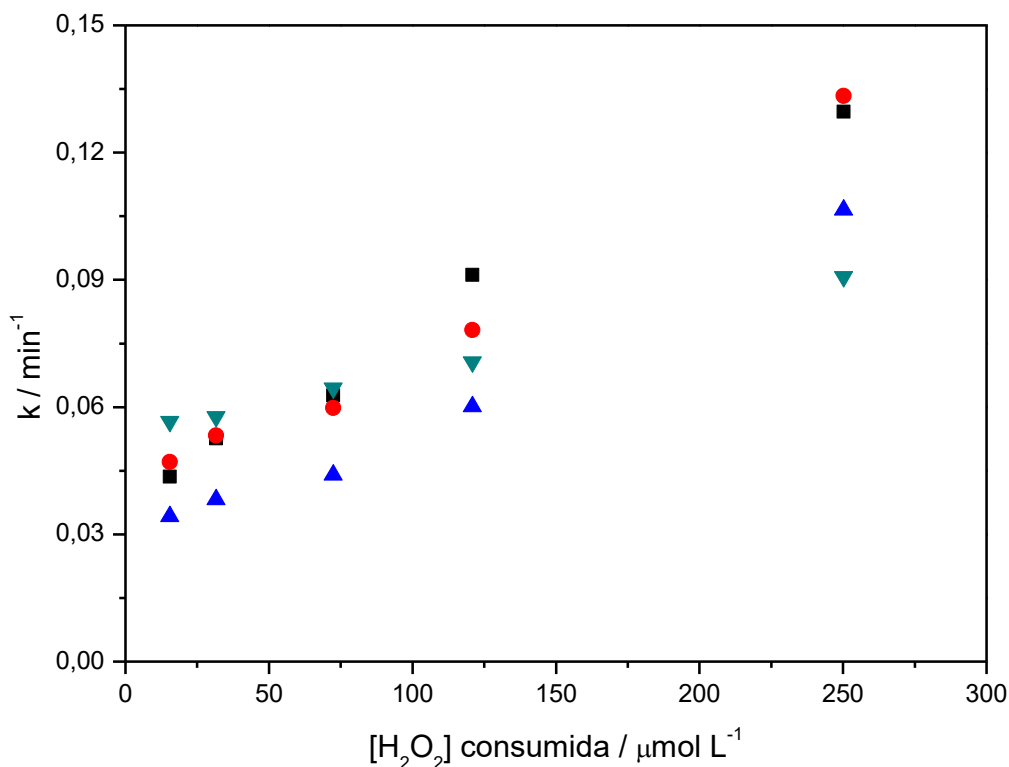


FIGURA 3.4 – Constantes cinéticas de degradação dos micropoluentes em função da concentração de H₂O₂ consumida, obtidas para concentrações iniciais de 62,5, 125, 250, 500 e 1000 μmol L⁻¹ (em ordem crescente de consumo). Legenda: (■) CIP, (●) ENRO, (▲) NOR e (▼) IMD.

Em seguida, foram realizados ensaios com o objetivo de avaliar a contribuição individual do oxidante na degradação dos micropoluentes. Observou-se que o H₂O₂, isoladamente, não é capaz de promover a oxidação, sendo necessária sua ativação por meio da irradiação UVC. Ao somar as contribuições do tratamento químico (apenas o H₂O₂) e fotoquímico (apenas a irradiação UVC), obtém-se o decaimento teórico do sistema, que resulta da somatória da contribuição isolada de cada processo, desconsiderando os efeitos sinérgicos resultantes da combinação entre os dois processos. Na Figura 3.5 é possível observar o decaimento teórico (triângulo azul) em comparação com os resultados obtidos experimentalmente (triângulo verde) no processo combinado, ou seja, com H₂O₂ 500 μmol L⁻¹ e irradiação UVC (UVC/H₂O₂).

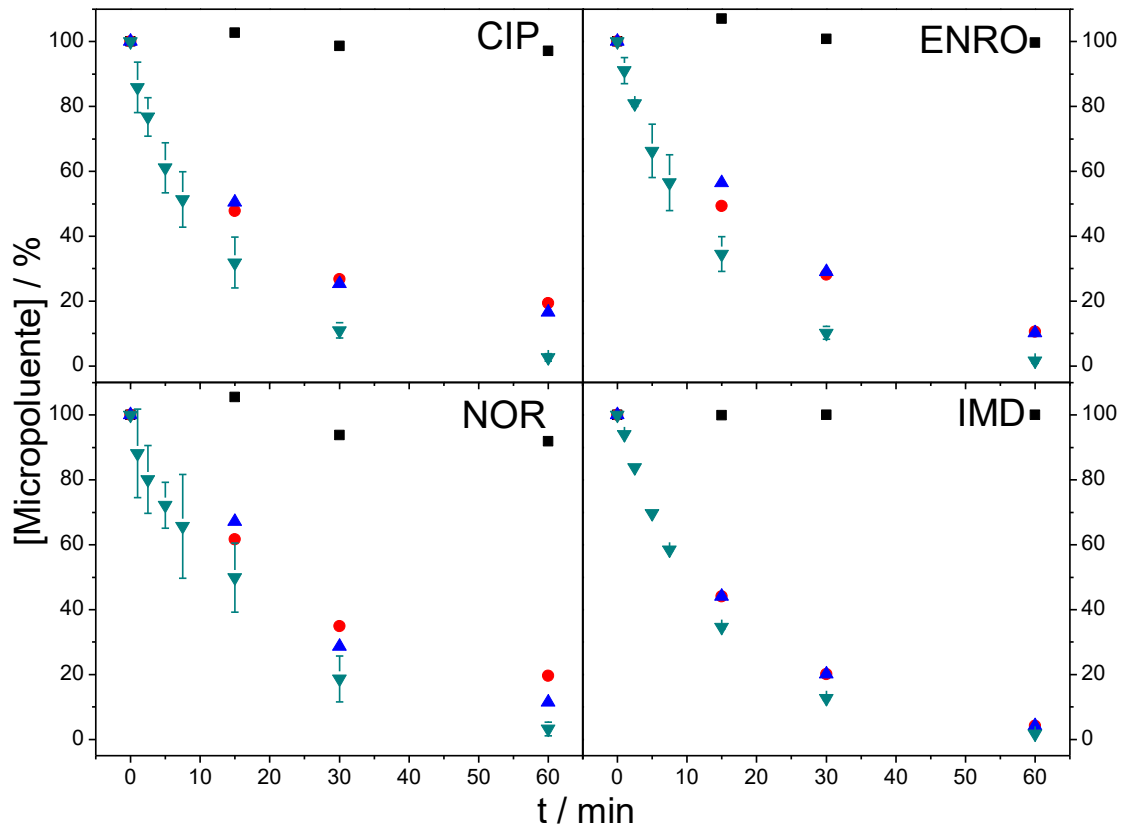


FIGURA 3.5 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo sob diferentes condições de tratamento. Legenda: (■) Tratamento químico, (●) fotólise, (▲) decaimento teórico e (▼) processo combinado. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

Observa-se que, no processo combinado, houve um ligeiro aumento na taxa de degradação de todos os micropoluentes, indicando que a geração de radicais HO^{\bullet} estão contribuindo no processo oxidativo, principalmente para as fluoroquinolonas. No entanto, essa elevação manteve-se próxima da curva correspondente ao decaimento teórico, especialmente para o IMD. Nesse contexto, os resultados indicam que a principal contribuição para a oxidação dos micropoluentes é proveniente do processo fotoquímico.

O mesmo procedimento foi adotado para o íon $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Inicialmente, foram realizados ensaios para avaliar o efeito da concentração do oxidante, utilizando-se as mesmas concentrações previamente aplicadas para o H_2O_2 como referência.

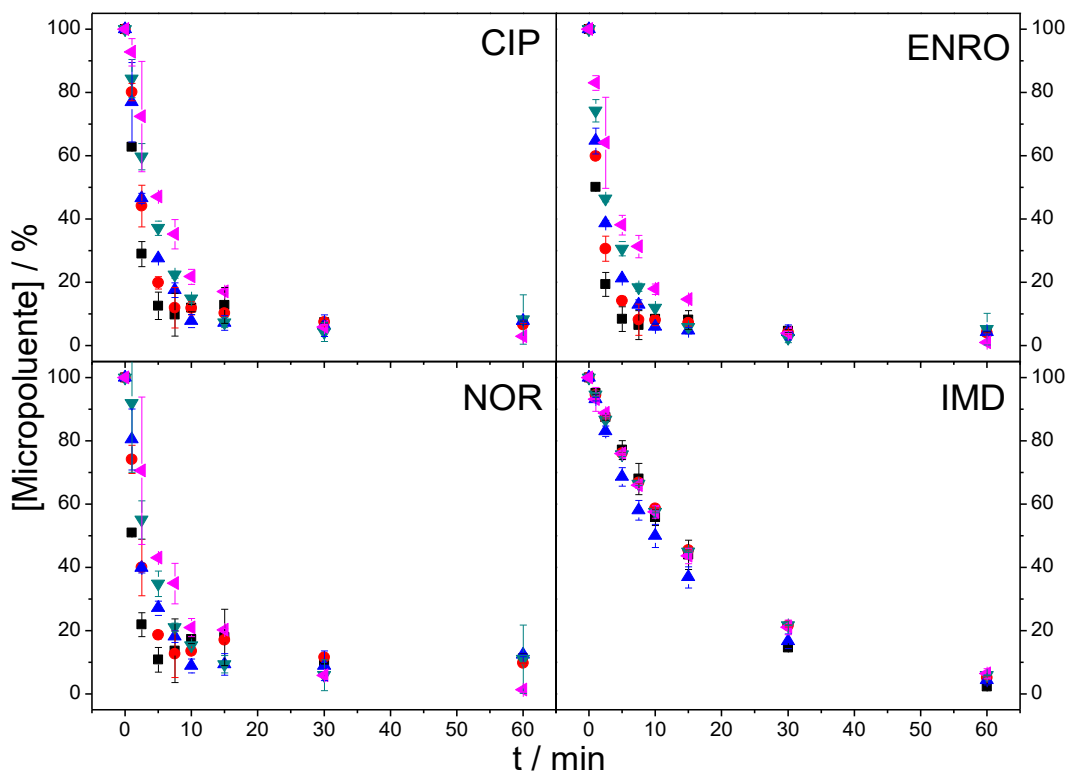


FIGURA 3.6 – Decaimento relativo da concentração dos micropoluentes em função do tempo de tratamento para as distintas concentrações de $S_2O_8^{2-}$. Legenda: (■) $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$, (●) $500 \mu\text{mol L}^{-1}$, (▲) $250 \mu\text{mol L}^{-1}$, (▼) $125 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (◄) $62,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

Essa semelhança é comprovada através da constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação de cada micropolvente, que pode ser observada nas Tabelas 3.6 a 3.9, sendo que o desvio é proveniente de dois ensaios distintos.

TABELA 3.6 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da CIP utilizando diferentes concentrações do íon $S_2O_8^{2-}$.

$[S_2O_8^{2-}] / \mu\text{mol L}^{-1}$	k / min^{-1}	R^2
1000	$0,44 \pm 0,03$	$0,95 \pm 0,02$
500	$0,29 \pm 0,04$	$0,97 \pm 0,01$
250	$0,265 \pm 0,009$	$0,974 \pm 0,001$
125	$0,20 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,01$
62,5	$0,14 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,01$

TABELA 3.7 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da ENRO utilizando diferentes concentrações do íon $S_2O_8^{2-}$.

$[S_2O_8^{2-}] / \mu\text{mol L}^{-1}$	k / min^{-1}	R^2
1000	$0,64 \pm 0,05$	$0,97 \pm 0,01$
500	$0,45 \pm 0,04$	$0,9806 \pm 0,0006$
250	$0,348 \pm 0,002$	$0,985 \pm 0,007$
125	$0,25 \pm 0,02$	$0,986 \pm 0,003$
62,5	$0,17 \pm 0,03$	$0,982 \pm 0,004$

TABELA 3.8 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da NOR utilizando diferentes concentrações do íon $S_2O_8^{2-}$.

$[S_2O_8^{2-}] / \mu\text{mol L}^{-1}$	k / min^{-1}	R^2
1000	$0,59 \pm 0,06$	$0,90 \pm 0,04$
500	$0,32 \pm 0,06$	$0,94 \pm 0,01$
250	$0,28 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,01$
125	$0,21 \pm 0,04$	$0,94 \pm 0,05$
62,5	$0,14 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,03$

TABELA 3.9 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da IMD utilizando diferentes concentrações do íon $S_2O_8^{2-}$.

$[S_2O_8^{2-}] / \mu\text{mol L}^{-1}$	k / min^{-1}	R^2
1000	$0,057 \pm 0,005$	$0,997 \pm 0,003$
500	$0,0526 \pm 0,0005$	$0,99973 \pm 0,00001$
250	$0,069 \pm 0,007$	$0,9975 \pm 0,0003$
125	$0,0533 \pm 0,0006$	$0,9991 \pm 0,0003$
62,5	$0,054 \pm 0,003$	$0,9975 \pm 0,0002$

Os gráficos da Figura 3.6, juntamente com os dados apresentados nas Tabelas 3.6 a 3.9, indicam que a oxidação das fluoroquinolonas com $S_2O_8^{2-}$ resultou em taxas de oxidação superiores àquelas obtidas com H_2O_2 , promovendo a oxidação completa dos compostos em aproximadamente 30 min. No entanto, para o IMD, as taxas de remoção foram semelhantes em ambos os tratamentos. Um resultado semelhante foi reportado por ACERO *et al.*⁴³, que investigaram a oxidação de neonicotinóides, incluindo o imidacloprido, por meio de irradiação UV isolada e combinada com H_2O_2 e íons $S_2O_8^{2-}$. Nesse estudo, observou-se que baixas concentrações de H_2O_2 tiveram um leve efeito inibitório na degradação dos

contaminantes, devido à competição do oxidante com a fotólise direta, concentrações elevadas de H_2O_2 e baixas de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ resultaram em uma leve melhora na degradação, enquanto apenas altas concentrações de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ apresentaram efeito considerável na remoção dos poluentes.

O consumo de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ também foi analisado, como pode ser observado na Figura 3.7.

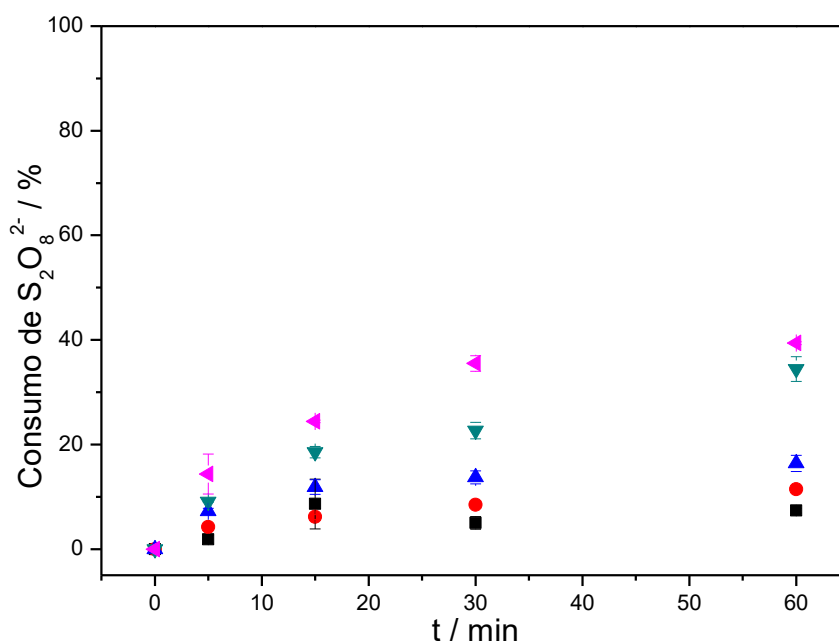


FIGURA 3.7 – Consumo das diferentes concentrações de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ para a degradação dos micropoluentes. Legenda: (■) 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, (●) 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$, (▲) 250 $\mu\text{mol L}^{-1}$, (▼) 125 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (◄) 62,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

Esse comportamento segue o mesmo padrão observado para o H_2O_2 , indicando que o aumento da concentração do oxidante está associado a uma redução no percentual de consumo. Tal tendência pode ser atribuída, provavelmente, à recombinação das espécies radicalares e a ocorrência de reações paralelas envolvendo os radicais formados — conforme exemplificado na Equação 1.7 e 3.4 —, fenômeno igualmente observado no caso do H_2O_2 . Os resultados obtidos sugerem, portanto, a existência de uma concentração ótima de

$S_2O_8^{2-}$ para o sistema. KARTAL²⁵ em seu estudo sobre a descoloração do corante Vermelho Reativo 239 por meio da ativação do $S_2O_8^{2-}$ via irradiação UVC, relatou que o aumento da concentração do oxidante elevou a eficiência do processo até 2 mmol L⁻¹, contudo, incrementos adicionais não resultaram em ganhos significativos.



Ao analisar a constante cinética de degradação de cada micropoluentes em função da concentração de $S_2O_8^{2-}$ consumida, observou-se novamente uma relação linear, conforme ilustrado na Figura 3.8. No entanto, ficou evidente que o IMD não possui influência significativa do oxidante sobre sua taxa de degradação.

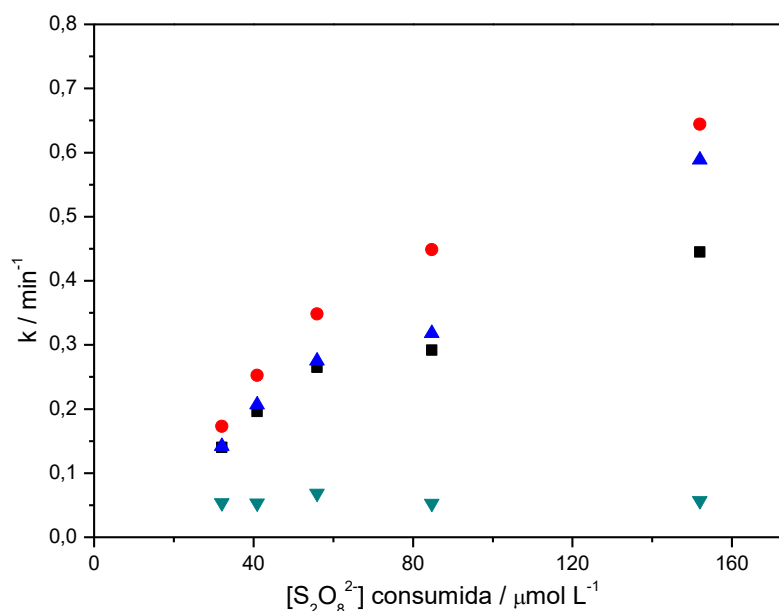


FIGURA 3.8 – Constantes cinéticas de degradação dos micropoluentes em função da concentração de $S_2O_8^{2-}$ consumida, obtidas para concentrações iniciais de 62,5, 125, 250, 500 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (em ordem crescente de consumo). Legenda: (■) CIP, (●) ENRO, (▲) NOR e (▼) IMD.

Levando em consideração que a diferença nas taxas de degradação não foi expressiva e visando à padronização dos ensaios, a concentração de 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ foi selecionada para os experimentos subsequentes, permitindo, dessa forma, uma comparação direta com o H_2O_2 , cuja concentração definida foi a mesma.

Por fim, foram realizados ensaios com o objetivo de avaliar a contribuição individual do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ na oxidação dos micropoluentes. Para as fluoroquinolonas, observaram-se pequenas oscilações nos resultados, as quais não eram esperadas, uma vez que o oxidante não estava sendo ativado por nenhuma fonte externa. Ainda assim, tais variações não representaram diferenças significativas. No caso do IMD, não foi observada nenhuma alteração. Posteriormente, foi realizada a soma das contribuições do tratamento químico (apenas do íon $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e do fotoquímico, permitindo a comparação entre o decaimento teórico (triângulo azul) e o processo combinado (triângulo verde), empregando 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e irradiação UVC (UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), conforme apresentado na Figura 3.9.

Para as fluoroquinolonas, observou-se uma melhora na taxa de oxidação no processo combinado em relação ao decaimento teórico, o que pode ser atribuído à ação dos radicais $\text{SO}_4^{\cdot-}$ e HO^{\cdot} gerados durante o tratamento. Já no caso do IMD, assim como para o processo UVC/ H_2O_2 , a contribuição predominante é atribuída ao processo fotoquímico, como pode-se observar a partir da sobreposição das curvas, conclusão semelhante a obtida por ACERO *et al.*⁴³.

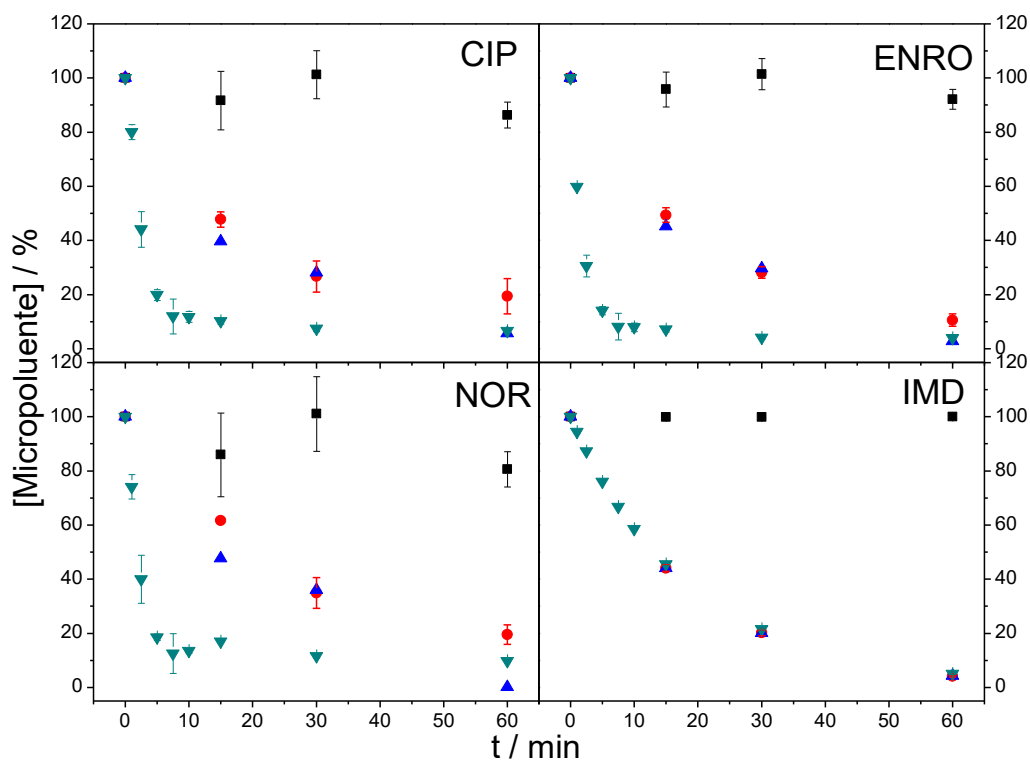


FIGURA 3.9 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo sob diferentes condições de tratamento. Legenda: (■) Tratamento químico, (●) fotólise, (▲) decaimento teórico e (▼) processo combinado. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

3.3 – Efeito da matriz aquosa

Após a definição das condições ideais de concentração dos oxidantes, foram realizados os ensaios de degradação utilizando diferentes matrizes aquosas — água da torneira e água simulada de uma estação de tratamento de esgoto municipal. Esses testes visam elucidar do efeito dos íons inorgânicos e dos compostos orgânicos dissolvidos na água sobre a oxidação dos micropoluentes.

Inicialmente, preparou-se uma solução para simular a água proveniente de uma estação de tratamento biológica, cuja composição já foi mencionada (TABELA 2.2). Os parâmetros físico-químicos do efluente simulado estão descritos na Tabela 3.10:

TABELA 3.10 – Parâmetros físico-químicos da água simulada de uma estação de tratamento de esgoto.

Parâmetros	Valores experimentais
pH	7,43 – 7,50 (21,6 °C)
Condutividade / mS cm ⁻¹	1309 μS cm ⁻¹ (20,8 °C)
COT / mg L ⁻¹	2,76 ±0,33

Também foi reservada uma quantidade considerável de água da torneira, suficiente para a realização dos experimentos subsequentes, cuja composição química está apresentada na Tabela 3.11:

TABELA 3.11 – Composição química da água da torneira.

Parâmetros	Valores experimentais
pH	6,14 – 6,20 (21,6 °C)
Condutividade / mS cm ⁻¹	32 μS cm ⁻¹ (21,2 °C)
COT / mg L ⁻¹	Abaixo do limite de detecção
[Na ⁺] / mg L ⁻¹	1,85
[K ⁺] / mg L ⁻¹	2,96
[Mg ²⁺] / mg L ⁻¹	1,47
[Ca ²⁺] / mg L ⁻¹	2,61
[Br ⁻] / mg L ⁻¹	5,32
[Cl ⁻] / mg L ⁻¹	0,58
[SO ₄ ²⁻] / mg L ⁻¹	0,28

Além disso, a concentração de espécies cloro, considerando-se o OCl⁻, foi de 12 μmol L⁻¹. Após isso, foram conduzidos ensaios de degradação utilizando o sistema UVC/H₂O₂ em ambas as matrizes aquosas. Na Figura 3.10 é possível observar um comparativo entre a oxidação dos micropoluentes em água da torneira, água simulada e água deionizada.

Para as fluoroquinolonas, o tratamento em água da torneira resultou em uma leve redução nas taxas de oxidação, enquanto a redução apresentada na água simulada foi um pouco maior. Apesar disso, as constantes cinéticas de oxidação de pseudo-primeira ordem em todas as matrizes permaneceram na mesma ordem de grandeza, conforme apresentado na Tabela 3.12. Tal

comportamento pode ser atribuído à predominância da irradiação UVC como principal agente oxidante no sistema. LIU *et al.*⁴⁴ relataram resultados semelhantes na degradação de duas fluoroquinolonas, levofloxacin e ofloxacin, observando que, entre os íons avaliados, os cátions e o íon SO_4^{2-} não interferiram significativamente na oxidação. Por outro lado, os íons Cl^- , presentes tanto na água da torneira quanto na água simulada, causaram uma leve inibição do processo, enquanto a matéria orgânica natural, presente na água simulada, exerceu um efeito inibitório mais pronunciado no processo UVC/ H_2O_2 . Para o IMD, os resultados obtidos com água da torneira e água simulada foram bastante semelhantes entre si, apresentando taxas de degradação levemente inferiores àquelas observadas com água deionizada.

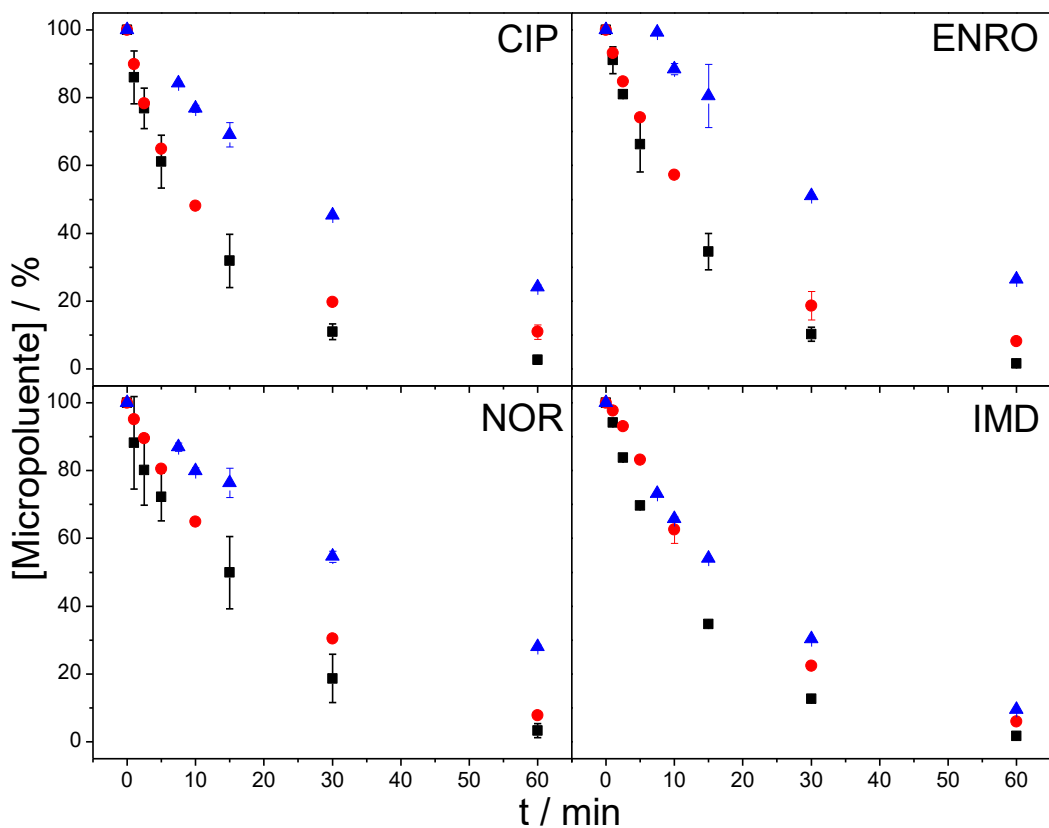


FIGURA 3.10 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo em diferentes matrizes aquosas submetidas ao tratamento UVC/ H_2O_2 . Legenda: (■) Água deionizada, (●) água da torneira e (▲) água simulada. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

TABELA 3.12 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a oxidação dos micropoluentes usando UVC/H₂O₂ em diferentes matrizes aquosas.

Compostos	Parâmetros	Água deionizada	Água da torneira	Água simulada
Ciprofloxacina	k / min^{-1}	$0,09 \pm 0,02$	$0,0704 \pm 0,0004$	$0,024 \pm 0,001$
	R^2	$0,99 \pm 0,01$	$0,976 \pm 0,004$	$0,991 \pm 0,001$
Enrofloxacin	k / min^{-1}	$0,08 \pm 0,01$	$0,055 \pm 0,001$	$0,0206 \pm 0,0006$
	R^2	$0,992 \pm 0,002$	$0,9963 \pm 0,0005$	$0,91 \pm 0,03$
Norfloxacin	k / min^{-1}	$0,06 \pm 0,01$	$0,0413 \pm 0,0003$	$0,0206 \pm 0,0007$
	R^2	$0,95 \pm 0,01$	$0,9994 \pm 0,0001$	$0,981 \pm 0,009$
Imidacloprido	k / min^{-1}	$0,071 \pm 0,001$	$0,046 \pm 0,002$	$0,0404 \pm 0,0002$
	R^2	$0,9998 \pm 0,0001$	$0,995 \pm 0,002$	$0,9995 \pm 0,0003$

Observou-se que o consumo de oxidante nas demais matrizes foi inferior ao verificado na água deionizada, conforme ilustrado na Figura 3.11 — sobretudo na água simulada — indicando uma menor fração de H₂O₂ efetivamente ativada.

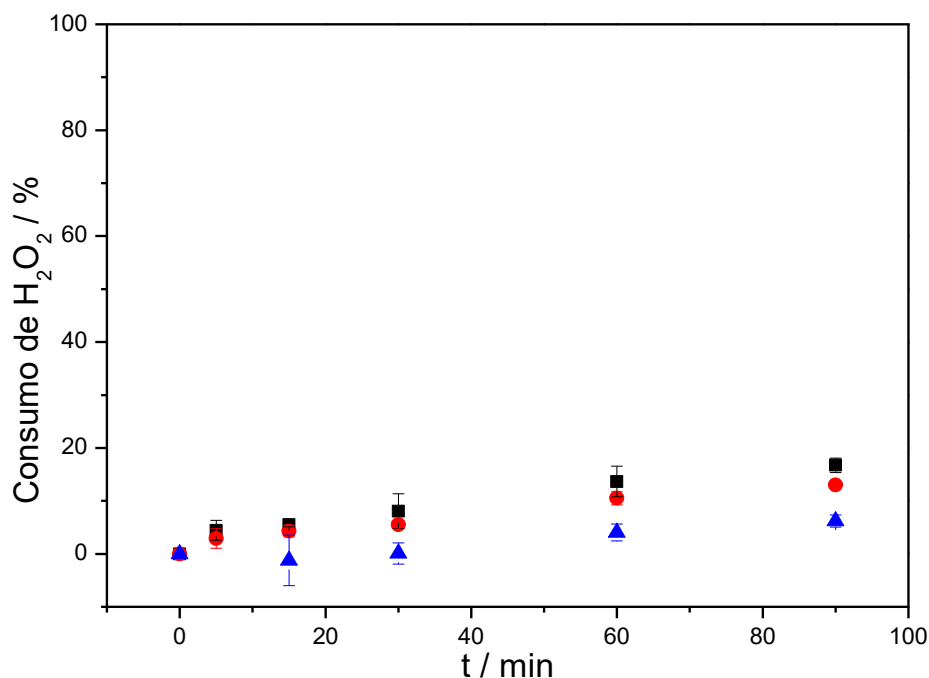


FIGURA 3.11 – Consumo de H₂O₂ nas diferentes matrizes aquosas. Legenda: (■) Água deionizada, (●) água da torneira e (▲) água simulada. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

Também foi avaliada a contribuição do oxidante isoladamente na oxidação dos micropoluentes. Assim como para a água deionizada, o oxidante não demonstrou uma contribuição efetiva. A partir desse resultado, foi possível comparar a taxa de oxidação do tratamento UVC/H₂O₂ com o decaimento teórico em ambas as matrizes, ou seja, água da torneira (Figura 3.12) e água simulada (Figura 3.13).

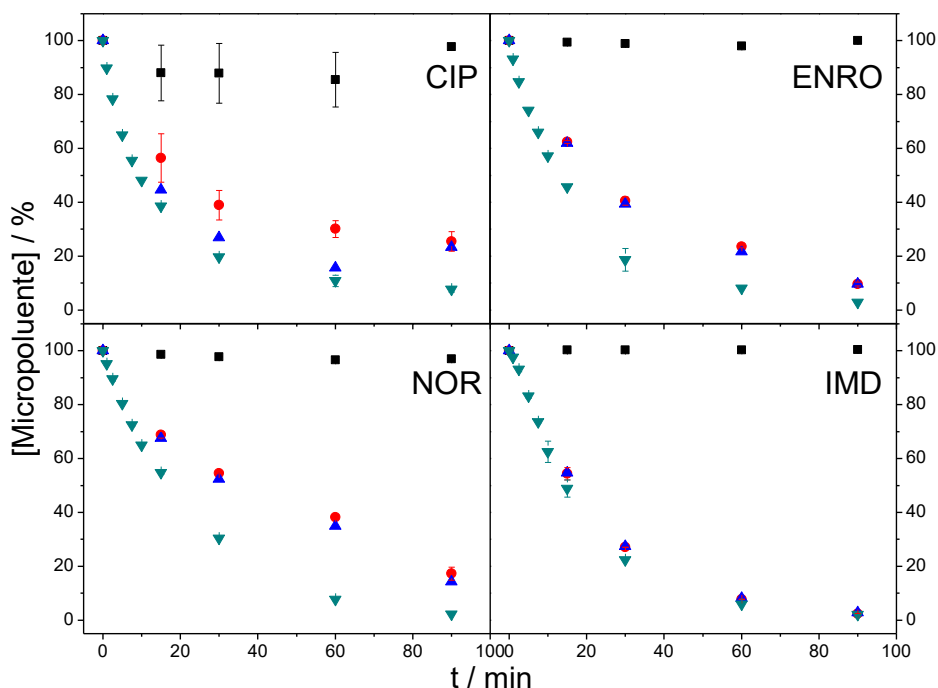


FIGURA 3.12 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo usando água da torneira. Legenda: (■) tratamento químico, (●) tratamento fotoquímico, (▲) decaimento teórico e (▼) processo combinado. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

Para as fluoroquinolonas, observou-se um aumento na taxa de oxidação no tratamento combinado UVC/H₂O₂ em relação ao decaimento teórico, tanto na água de torneira quanto na água simulada. Assim como verificado na água deionizada, esse resultado pode ser atribuído à contribuição dos radicais HO[•] fotogerados, devido à homólise do H₂O₂. Por outro lado, para o IMD não foi observada diferença significativa, sendo a fotólise direta o principal mecanismo responsável por sua oxidação⁴³.

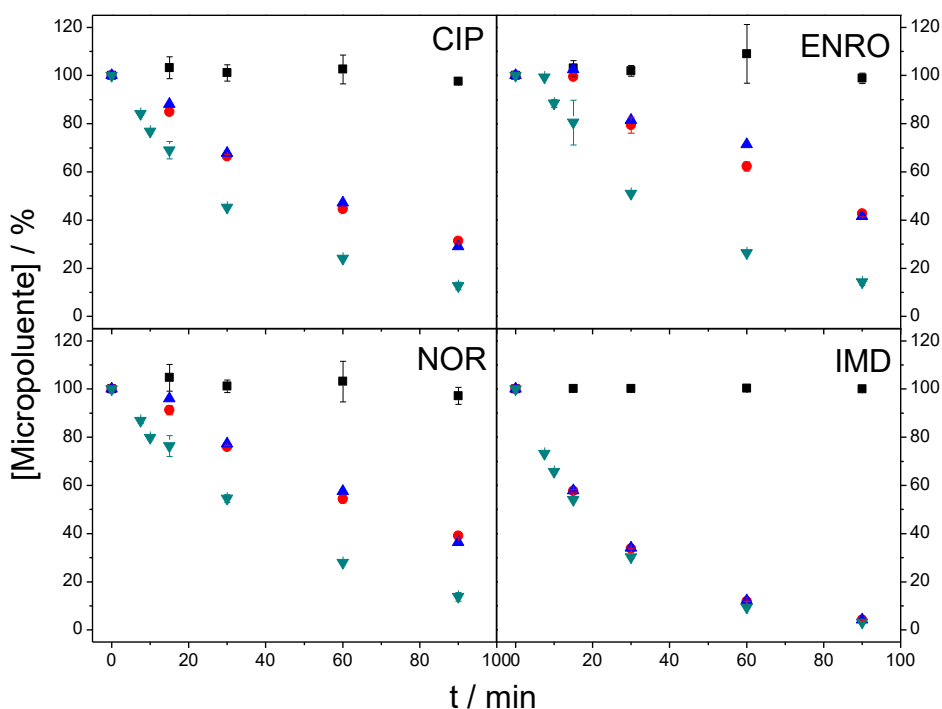


FIGURA 3.13 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo usando água simulada. Legenda: (■) tratamento químico, (●) tratamento fotoquímico, (▲) decaimento teórico e (▼) processo combinado. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

O mesmo procedimento foi adotado para o $S_2O_8^{2-}$, com a realização de ensaios de degradação utilizando o sistema $UVC/S_2O_8^{2-}$ em ambas as matrizes aquosas — água de torneira e água simulada. Na Figura 3.14 é possível comparar a oxidação dos micropoluentes em todas as matrizes aquosas.

Para as fluoroquinolonas, a taxa de oxidação observada com o sistema $UVC/S_2O_8^{2-}$ foi superior à obtida com o uso de H_2O_2 em todas as matrizes avaliadas, provavelmente em razão da eficiência quântica superior na geração das espécies radiculares e da atuação sinérgica dos radicais $SO_4^{\cdot-}$ e HO^{\cdot} no processo oxidativo.

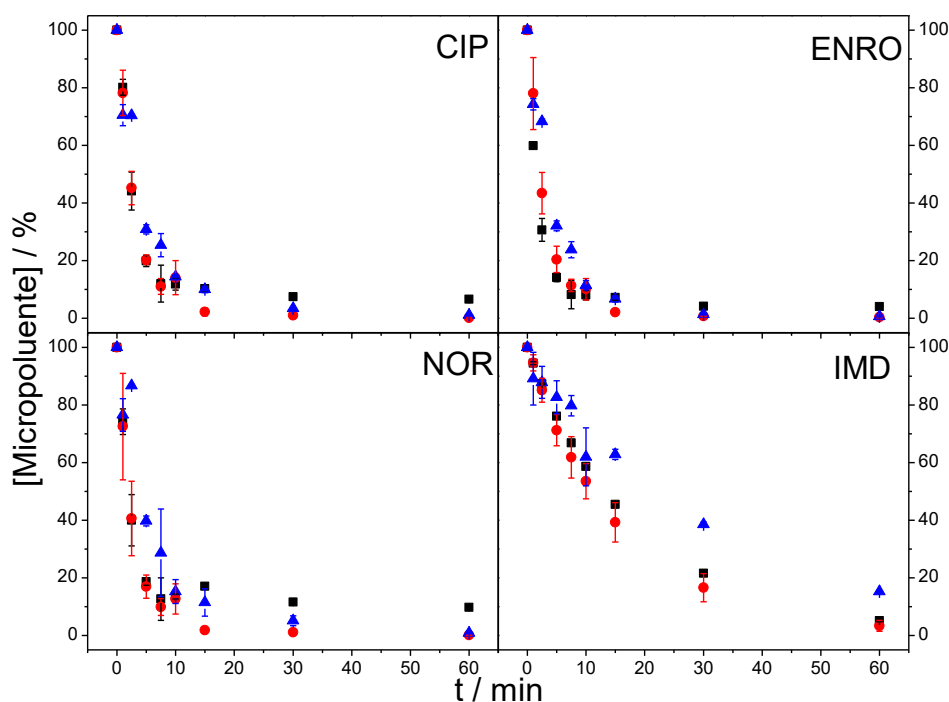


FIGURA 3.14 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo em diferentes matrizes aquosas submetidas ao tratamento UVC/S₂O₈²⁻. Legenda: (■) Água da deionizada, (●) água da torneira e (▲) água simulada. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

Além disso, não se verificou uma diferença expressiva na degradação das fluoroquinolonas entre as diferentes matrizes aquosas, uma vez que as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem foram semelhantes, com a água simulada apresentando desempenho ligeiramente inferior às demais, como é possível observar na Tabela 3.13. Resultados semelhantes foram relatados por LIU *et al.*⁴⁴, que verificaram, no processo UVC/S₂O₈²⁻, uma leve inibição causada pelos íons como Cl⁻, um efeito positivo em relação a presença dos íons SO₄²⁻ e um leve efeito inibitório dos cátions. No entanto, os autores destacaram que a matéria orgânica natural, também presente na água simulada, exerceu um efeito inibitório mais expressivo — efeito que, no presente trabalho, não foi tão pronunciado. Vale ressaltar que a comparação direta entre os estudos é limitada, uma vez que, na abordagem adotada nessa pesquisa, não foi realizada a análise isolada dos efeitos de cada substância inorgânica ou orgânica, sendo considerada apenas a ação conjunta dos constituintes da matriz aquosa. Para o IMD, no

entanto, não foi observada uma melhoria significativa, mantendo-se a taxa de oxidação semelhante à obtida com o uso de H_2O_2 . A água simulada, mais uma vez, apresentou um desempenho ligeiramente inferior, embora as constantes cinéticas tenham permanecido na mesma ordem de grandeza.

TABELA 3.13 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a oxidação dos micropoluentes usando UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ em diferentes matrizes aquosas.

Compostos	Parâmetros	Água deionizada	Água da torneira	Água simulada
Ciprofloxacina	k / min^{-1}	$0,29 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,01$
	R^2	$0,97 \pm 0,01$	$0,981 \pm 0,007$	$0,972 \pm 0,006$
Enrofloxacin	k / min^{-1}	$0,45 \pm 0,04$	$0,32 \pm 0,06$	$0,202 \pm 0,006$
	R^2	$0,980 \pm 0,001$	$0,983 \pm 0,002$	$0,9853 \pm 0,0007$
Norfloxacina	k / min^{-1}	$0,32 \pm 0,06$	$0,4 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,03$
	R^2	$0,94 \pm 0,01$	$0,970 \pm 0,007$	$0,94 \pm 0,02$
Imidacloprido	k / min^{-1}	$0,0526 \pm 0,0005$	$0,06 \pm 0,01$	$0,035 \pm 0,003$
	R^2	$0,99973 \pm 0,00001$	$0,9991 \pm 0,0003$	$0,97 \pm 0,02$

Diferentemente do observado no tratamento com UVC/ H_2O_2 , o consumo de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ manteve-se semelhante entre as diferentes matrizes aquosas, conforme ilustrado na Figura 3.15.

Por fim, analisou-se também a contribuição do oxidante isoladamente na degradação dos micropoluentes. Para as fluoroquinolonas, observou-se uma pequena contribuição na matriz de água de torneira (Figura 3.16), enquanto nenhuma contribuição significativa foi verificada na água simulada (Figura 3.17). É possível que esse resultado esteja relacionado à presença de íons OCl^- na composição da matriz, os quais podem ter reagido com os micropoluentes, porém sem promover sua degradação efetiva. Por outro lado, para o IMD, não se observou contribuição relevante do oxidante ou da composição do meio em nenhuma das matrizes avaliadas. As figuras também apresentam a comparação entre o decaimento teórico (triângulo azul) e aquele obtido por meio do tratamento combinado (triângulo verde: UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

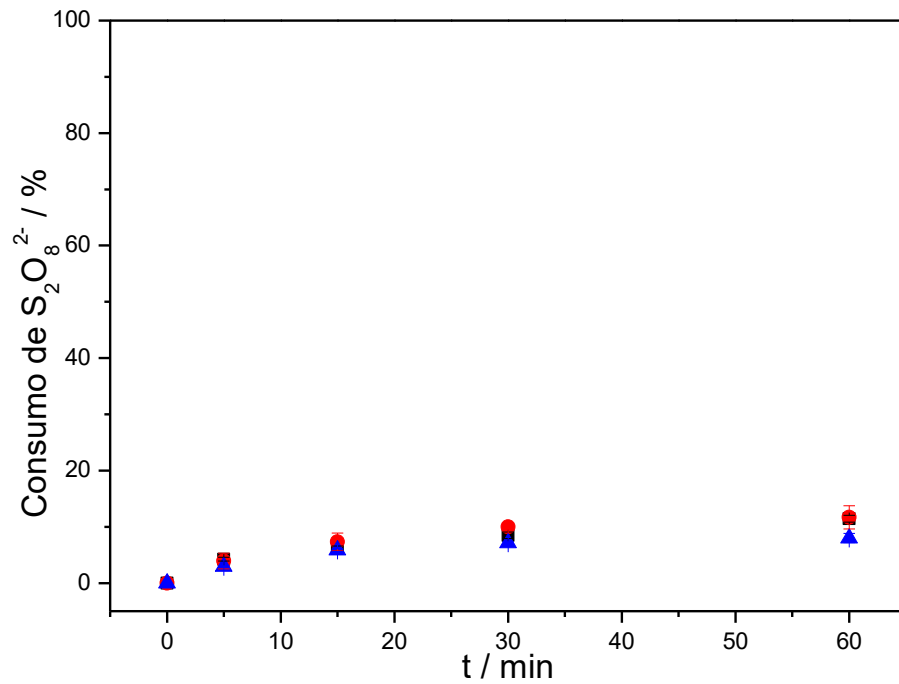


FIGURA 3.15 – Consumo de $S_2O_8^{2-}$ nas diferentes matrizes aquosas. Legenda: (■) Água deionizada, (●) água da torneira e (▲) água simulada. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

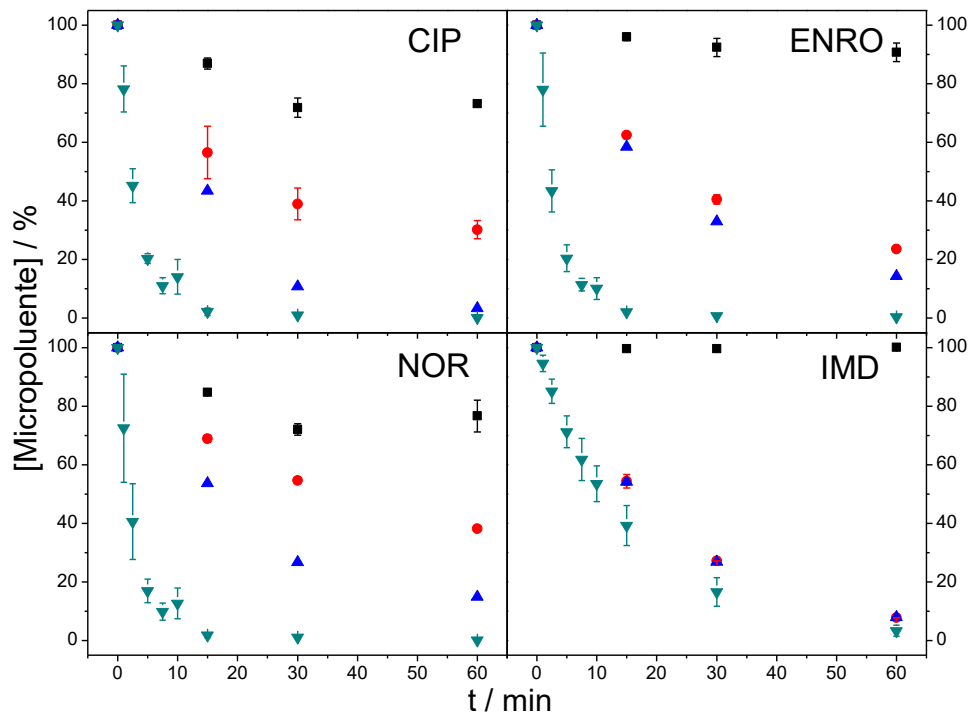


FIGURA 3.16 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo usando água da torneira. Legenda: (■) Tratamento químico, (●) fotólise, (▲) decaimento teórico e (▼) processo combinado. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

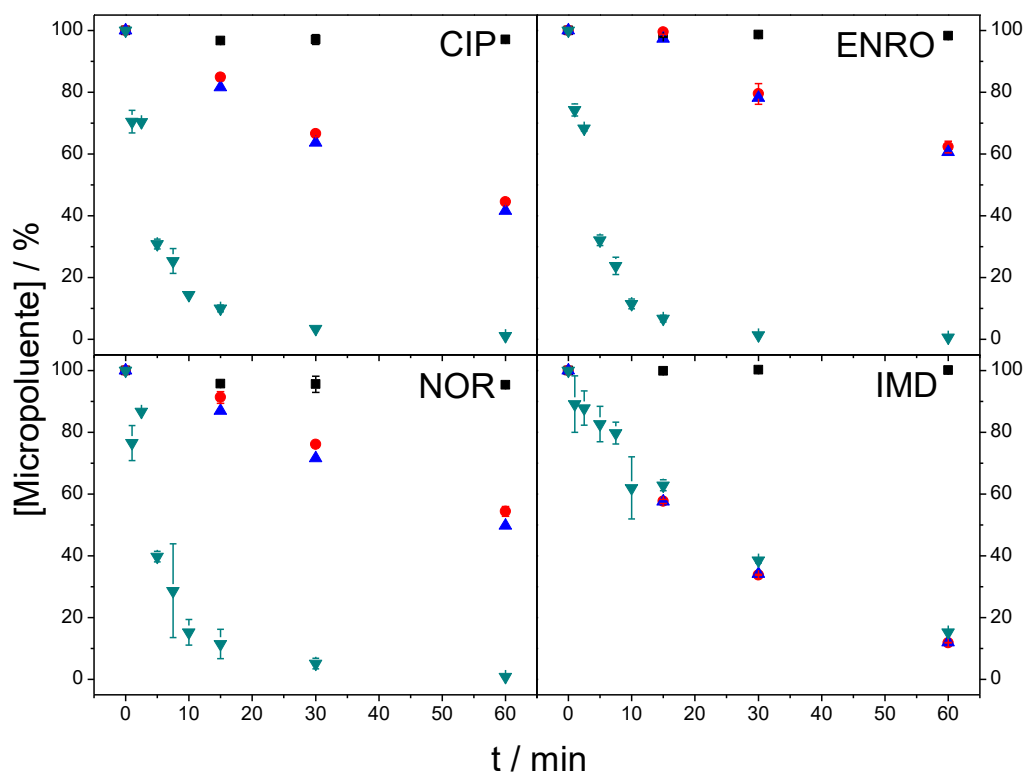


FIGURA 3.17 – Decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo usando água simulada. Legenda: (■) Tratamento, (●) fotólise, (▲) decaimento teórico e (▼) processo combinado. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

Para as fluoroquinolonas, observou-se um considerável afastamento entre as taxas de oxidação obtidas no processo combinado e aquelas correspondentes ao decaimento teórico, especialmente na água simulada, na qual não houve contribuição do oxidante e a atuação da irradiação UVC foi ligeiramente inferior à observada na água de torneira. Para o IMD, por outro lado, a taxa de oxidação no processo combinado não apresentou incremento expressivo em relação ao decaimento teórico, reforçando, mais uma vez, o papel predominante da fotólise direta na degradação deste micropoluente⁴³.

Considerando que a cinética de degradação dos micropoluentes foi nula nos ensaios utilizando apenas os oxidantes, o IS para os diferentes processos de oxidação em distintas matrizes encontra-se apresentado na Figura 3.18.

É possível notar que os processos acoplados, envolvendo a irradiação UVC associada aos oxidantes, resultaram em um efeito sinérgico, especialmente

nos experimentos com $S_2O_8^{2-}$ aplicados às fluoroquinolonas. O mesmo não foi observado para o IMD (losangos concentrados no centro da figura radar).

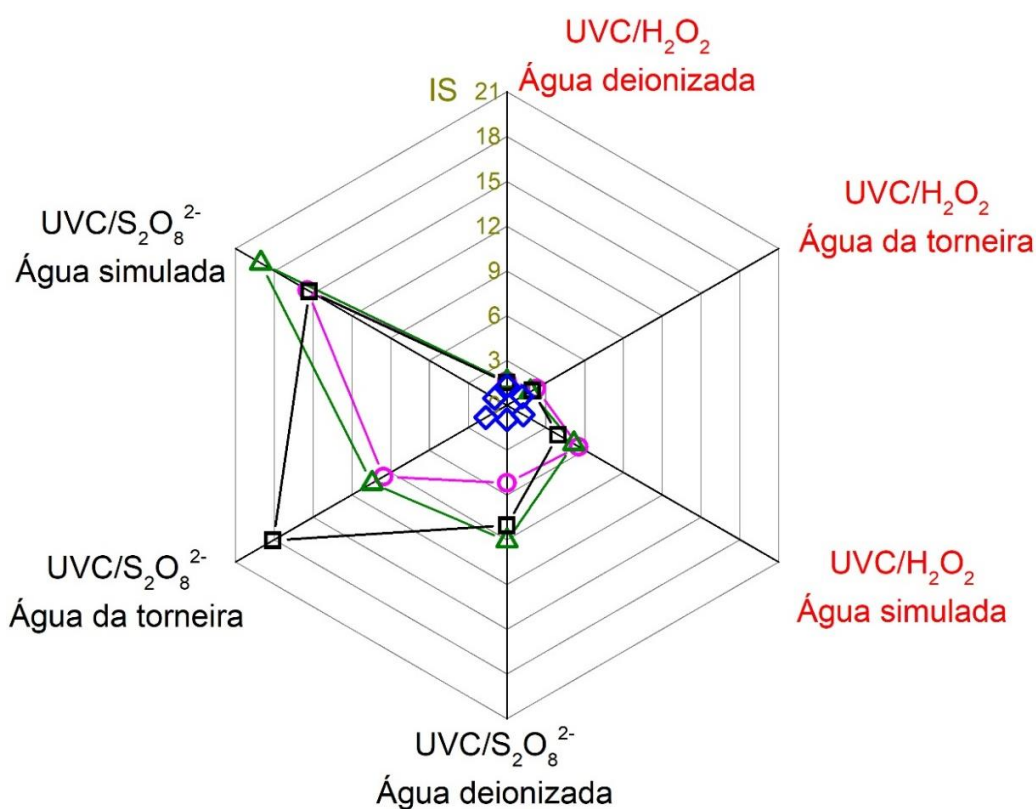


FIGURA 3.18 – Índice de sinergia dos processos acoplados para as diferentes matrizes aquosas testadas. Legenda: (○) CIP, (△) ENRO, (□) NOR e (◇) IMD.

3.4 – Efeito dos sequestrantes de radicais

Além da avaliação da influência das diferentes matrizes aquosas na degradação dos micropoluentes, foram conduzidos experimentos com agentes sequestrantes de radicais, com o objetivo de determinar a contribuição das espécies reativas na eficiência dos processos de oxidação. Inicialmente, analisou-se o efeito do isopropanol, um sequestrante específico de radicais HO^\bullet , no processo UVC/ H_2O_2 .

Considerando que as espécies radicalares reagem preferencialmente com o sequestrante em relação aos micropoluentes, espera-se que a presença deste agente iniba a ação dos radicais HO^\bullet , resultando em uma taxa de degradação

semelhante à observada no tratamento somente com irradiação UVC. A Figura 3.19 apresenta a comparação do decaimento relativo de cada micropoluentes sob os seguintes tratamentos: apenas UVC, UVC/H₂O₂ e UVC/H₂O₂ na presença de isopropanol em excesso.

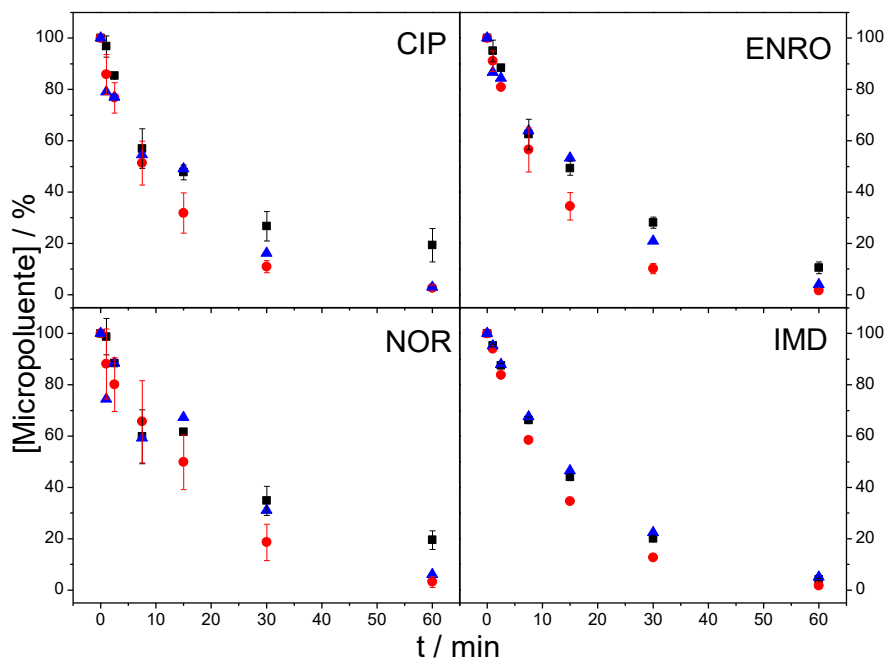


FIGURA 3.19 – Comparação do decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo para os diferentes tipos de tratamento, com destaque para o uso do sequestrante de radicais HO[•] usando o oxidante H₂O₂. Legenda (■) Somente UVC, (●) UVC/H₂O₂ e (▲) UVC/H₂O₂ com isopropanol 50 mmol L⁻¹. O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

Como é possível observar, para as fluoroquinolonas, a taxa de oxidação nos primeiros 15 min de tratamento com o sistema UVC/H₂O₂ na presença de isopropanol em excesso foi bastante semelhante àquela obtida com o uso exclusivo de irradiação UVC. No entanto, após esse intervalo, a taxa de degradação aumentou, resultando em uma remoção praticamente completa em 60 min, comportamento semelhante ao observado no sistema UVC/H₂O₂ sem o sequestrante. Esse resultado sugere que, embora o isopropanol tenha inicialmente competido com os micropoluentes pelos radicais HO[•], outras espécies oxidantes ou rotas de oxidação podem ter contribuído para a oxidação ao longo do tempo.

Para o IMD, por outro lado, não foram observadas diferenças expressivas entre os diferentes tratamentos, corroborando os dados anteriores que indicam uma baixa influência da concentração de oxidante na sua degradação.

De maneira semelhante, nos ensaios com o $S_2O_8^{2-}$ como oxidante, foram realizados testes para avaliar o efeito dos radicais HO^\bullet , empregando-se isopropanol como espécie sequestrante, bem como terc-butanol, sequestrante específico de radicais HO^\bullet cuja constante de reação com radicais $SO_4^{\bullet-}$ é aproximadamente três ordens de grandeza inferior à observada com radicais HO^\bullet (TABELA 2.3). Dessa forma, o terc-butanol tende a reagir primeiramente com todos os radicais HO^\bullet , caso sejam formados, permitindo uma avaliação indireta da contribuição dos radicais $SO_4^{\bullet-}$ na oxidação dos micropoluentes. Considerando que ambos os sequestrantes possuem reatividade com as duas espécies radicalares, o comportamento esperado em ambas as condições é uma redução na taxa de degradação, aproximando-se daquela observada no tratamento com irradiação UVC isolada. A Figura 3.20 apresenta a comparação do decaimento relativo dos micropoluentes na presença de terc-butanol como sequestrante, enquanto a Figura 3.21 ilustra o comportamento do sistema na presença de isopropanol.

Observa-se em ambas as figuras que os resultados obtidos diferem do comportamento inicialmente esperado. A taxa de oxidação das fluoroquinolonas nos tratamentos com UVC/ $S_2O_8^{2-}$, na presença de terc-butanol ou isopropanol em excesso, manteve-se semelhante — e, em alguns casos, levemente superior — àquela observada no tratamento sem a adição de sequestrantes, resultando, inclusive, em oxidação completa dos compostos. Esses achados sugerem que outras espécies reativas possam ter contribuído para a degradação, ou ainda que os sequestrantes utilizados não tenham sido eficazes na supressão dos radicais gerados no sistema. Para o IMD, não se verificou alteração significativa na taxa de degradação em nenhum dos tratamentos.

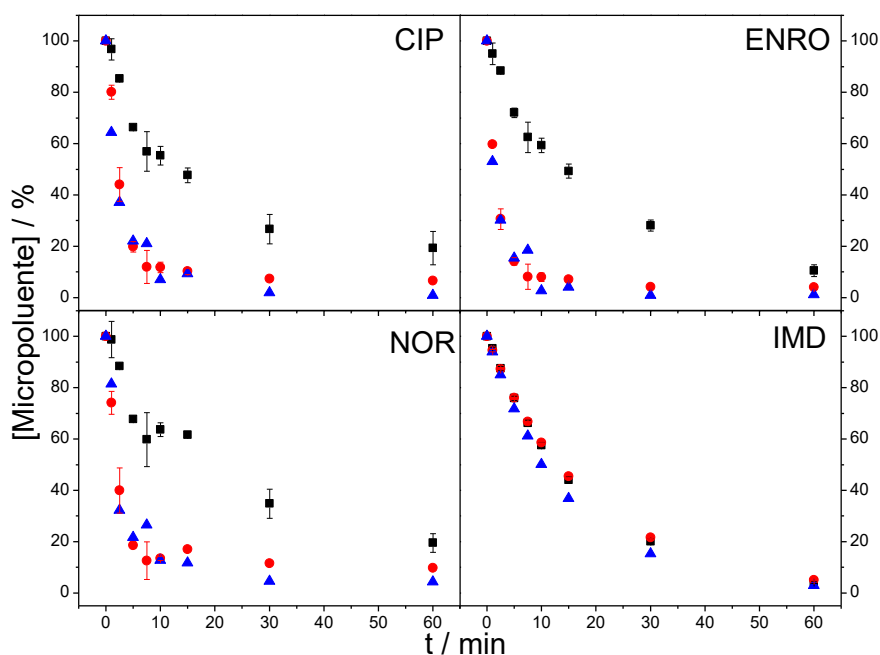


FIGURA 3.20 – Comparação do decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo para os diferentes tipos de tratamento, com destaque para o uso do sequestrante de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ usando o oxidante $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Legenda (■) Somente UVC, (●) UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e (▲) UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ com terc-butanol 50 mmol L^{-1} . O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

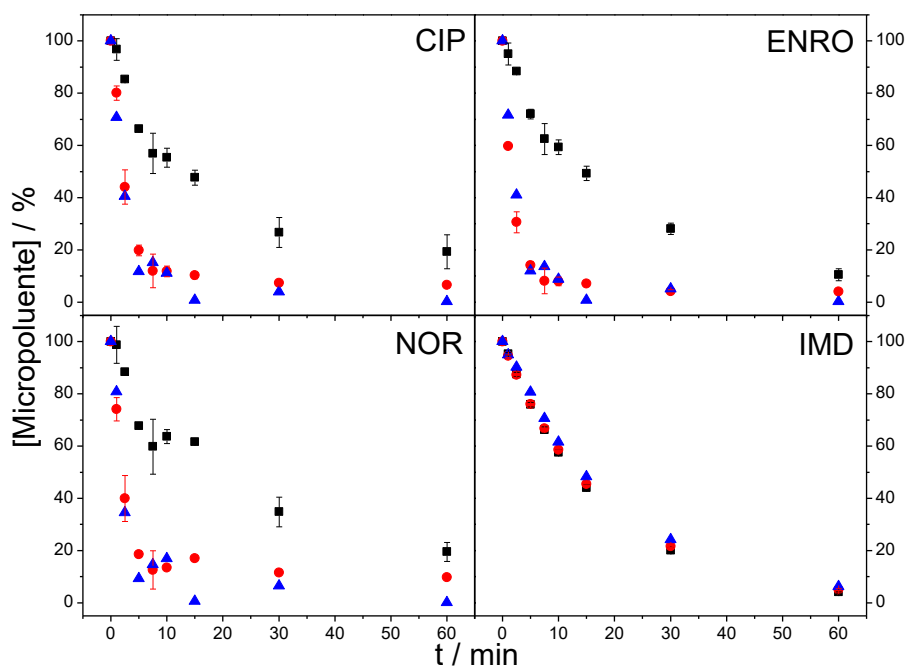


FIGURA 3.21 – Comparação do decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo para os diferentes tipos de tratamento, com destaque para o uso do sequestrante de radicais HO^{\bullet} usando o oxidante $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Legenda (■) Somente UVC, (●) UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e (▲) UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ com isopropanol 50 mmol L^{-1} . O desvio padrão é referente a dois ensaios distintos.

A partir desses resultados, não foi possível delimitar com precisão a contribuição individual dessas duas espécies radicalares na oxidação dos micropoluentes. Isso se deve, em parte, à predominância do papel da irradiação UVC no processo de degradação, especialmente para o IMD, e em parte, à ausência de impacto significativo dos sequestrantes na redução das taxas de oxidação, principalmente no caso das fluoroquinolonas. Esses fatores dificultam a distinção do efeito isolado dos radicais gerados no sistema.

Essa limitação pode estar relacionada a alguns desafios inerentes ao uso desse tipo de abordagem. No caso do isopropanol como sequestrante de radicais HO[•], DING *et al.*⁴⁵ destacam que concentrações insuficientes não conseguem inibir efetivamente a ação dos radicais, enquanto concentrações muito elevadas, como as utilizadas neste trabalho, podem favorecer a formação de grandes quantidades de H₂O₂. Este, por sua vez, pode ser novamente convertido em radicais HO[•] sob irradiação UVC, mascarando o real efeito do sequestro e levando a uma interpretação equivocada da contribuição efetiva desses radicais no processo de oxidação. Já no caso do uso do terc-butanol como sequestrante para os radicais SO₄^{•-}, LIANG e SU³⁴ apontaram que o próprio composto pode reagir diretamente com o S₂O₈²⁻, atuando como fonte secundária na geração de radicais SO₄^{•-} e HO[•]. Essa reatividade adicional compromete o uso do terc-butanol como sonda seletiva, dificultando a avaliação precisa da contribuição individual de cada espécie radicalar.

Por fim, foram conduzidos ensaios com o objetivo de avaliar se o radical O₂^{•-} está sendo formado e contribuindo para o processo de oxidação dos micropoluentes, por meio da adição da *p*-benzoquinona como espécie sequestrante. Caso essa espécie esteja envolvida no processo, espera-se uma inibição na taxa de degradação quando comparada ao tratamento com irradiação UVC isolada. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.22.

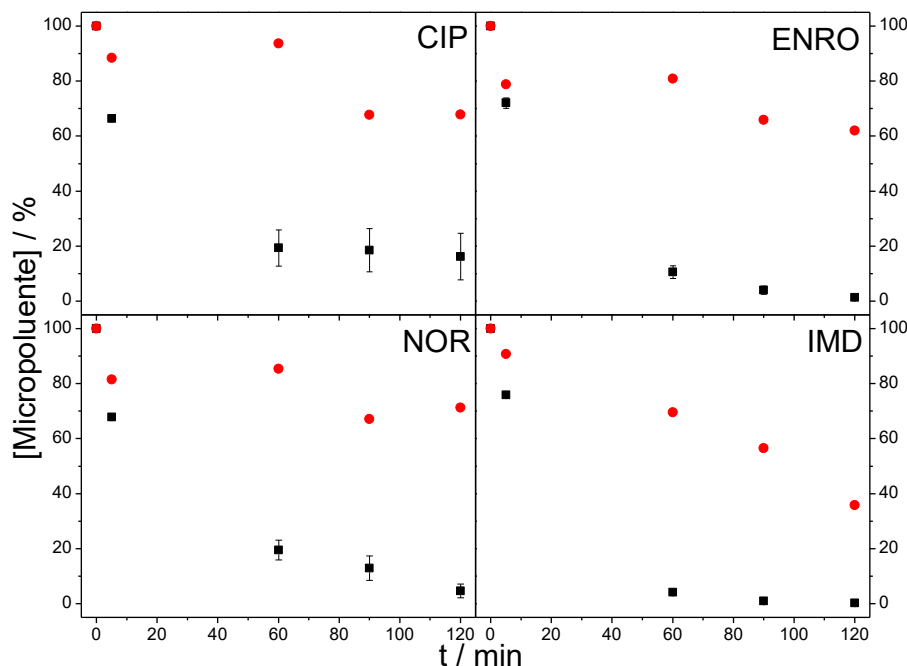


FIGURA 3.22 – Comparação do decaimento relativo dos micropoluentes em função do tempo para os diferentes tipos de tratamento, com destaque para o uso do sequestrante de radicais $O_2^{\bullet-}$. Legenda (■) Somente UVC, (●) UVC com *p*-benzoquinona 1 mmol L^{-1} .

Foi possível observar que houve uma inibição significativa na degradação de todos os micropoluentes, dando indícios de que o radical $O_2^{\bullet-}$ está provavelmente sendo formado na interação da irradiação UVC com a água e que esse radical desempenha um papel importante no processo de degradação.

Entretanto, outros fatores podem ter influenciado esse resultado, como a coloração marrom escura apresentada pela *p*-benzoquinona quando dissolvida em água, o que pode ter causado uma atenuação da irradiação UVC, reduzindo a eficácia do processo. Além disso, enquanto alguns estudos demonstram a eficácia dessa metodologia em identificar a presença de radicais $O_2^{\bullet-}$ ³⁷, outros, como CAI *et al.*⁴⁶, defendem que a *p*-benzoquinona não é um sequestrante eficiente para essa espécie radicalar.

Para que conclusões mais precisas possam ser obtidas, são necessários ensaios complementares, como a aplicação da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), que permite a detecção direta das espécies

radicalares e a avaliação mais precisa de sua contribuição nos mecanismos de oxidação.

3.5 – Inativação do efeito bactericida

Com o intuito de avaliar a toxicidade residual das soluções tratadas, foram conduzidos ensaios com a bactéria *E. coli* para verificar se os diferentes tratamentos — apenas UVC, UVC/H₂O₂ e UVC/S₂O₈²⁻ — promoviam a redução da toxicidade ou, eventualmente, a formação de subprodutos com toxicidade igual ou superior à dos micropoluentes originais.

Na Figura 3.23 é possível observar o *I* das amostras para os diferentes tipos de tratamento. Analisando-se esta figura, observa-se que, no início do experimento, ou seja, antes da aplicação de tratamento, todas as amostras apresentaram um *I* igual a 1 para o crescimento da *E. coli*. Tal valor era esperado e devido à presença dos três antibióticos com elevada atividade bactericida. Os tratamentos combinados, UVC/H₂O₂ e UVC/S₂O₈²⁻, promoveram uma redução significativa da toxicidade, com o *I* aproximando-se de zero após 60 min. Por outro lado, o tratamento com apenas irradiação UVC apresentou uma redução de cerca de 50% no *I* após 180 min de tratamento.

Esse resultado apresenta relevância significativa, uma vez que, embora a irradiação UVC seja a principal responsável pela oxidação dos micropoluentes, especialmente o IMD, os subprodutos formados ainda apresentaram toxicidade frente aos microrganismos, como as bactérias. De acordo com DOMAGALA⁴⁷ os grupos carboxila e carbonila são os principais responsáveis pela atividade antibacteriana das fluoroquinolonas, atuando na inibição da enzima DNA-girase, enquanto o átomo de flúor exerce papel potencializador desse efeito, reduzindo significativamente o valor da concentração inibitória mínima (CIM — sigla utilizada em português, embora a sigla em inglês, MIC [*minimum inhibitory concentration*], seja mais comum na

literatura). Esse fato pode justificar a observação de que a radiação UVC, isoladamente, não é suficiente para promover a oxidação dos grupos funcionais ativos desses antibióticos. Tal cenário é preocupante, pois a persistência desses fragmentos bioativos no ambiente aquático pode favorecer a seleção e proliferação de cepas bacterianas resistentes, contribuindo, assim, para o surgimento de superbactérias.

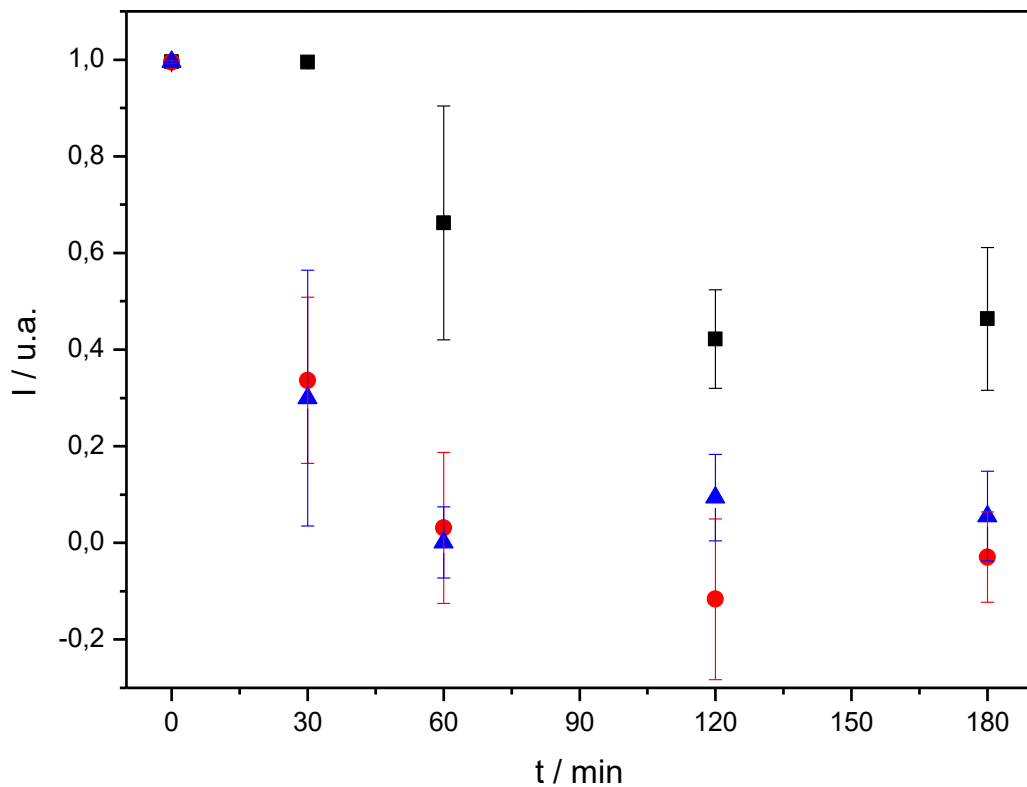


FIGURA 3.23 – Índice de inibição do crescimento das cepas da bactéria *E. coli* ao longo do tempo, para os diferentes tipos de tratamento aplicados. Legenda: (■) Somente UVC, (●) UVC/H₂O₂ e (▲) UVC/S₂O₈²⁻. O desvio padrão é referente à três ensaios distintos.

O trabalho de CHIN e NEU⁴⁸ aponta que a CIM₅₀, ou seja, a concentração mínima necessária para inibir o crescimento de 50% das cepas de *E. coli*, para a CIP e NOR é de 0,01 e 0,1 mg L⁻¹, respectivamente. Já LIU *et al.*⁴⁹ relatam que a CIM₅₀ da ENRO é de 0,25 mg L⁻¹. Esses valores estão abaixo das concentrações de micropoluentes empregadas nos experimentos, corroborando

para o I de 1 observado no início dos ensaios. Tal dado reforça a elevada toxicidade desses compostos, mesmo em baixas concentrações, e a necessidade de tratamentos que promovam a completa degradação das estruturas ativas, o que não é garantido pela ação isolada da radiação UVC.

Os experimentos foram realizados em triplicata, e as barras de erro elevadas observadas nos resultados são características comuns nesse tipo de ensaio. Tal variação está relacionada à metodologia empregada, que se baseia na análise da absorbância de soluções turvas resultantes do crescimento das colônias de *E. coli*. Como o crescimento bacteriano pode ser influenciado por diversas variáveis, como pequenas flutuações nas condições ambientais e na composição do meio, é natural que ocorra um certo grau de dispersão nos dados obtidos.

3.6 – Consumo energético e custo operacional

Com o objetivo de estimar qual processo apresenta melhor consumo energético e custo de operação, foi realizada uma comparação entre os sistemas investigados durante a oxidação do IMD, contaminante que apresentou a menor constante cinética de oxidação e, portanto, representa o fator limitante do tratamento. A Tabela 3.14 apresenta os custos associados a cada componente envolvido no processo de tratamento, utilizando os valores dos oxidantes segundo dados da Comex stat⁴¹.

TABELA 3.14 – Comparação do consumo energético e custo de operação dos diferentes processos de tratamento avaliados para a oxidação do IMD.

Tipo de custo	UVC/H ₂ O ₂ R\$ m ⁻³ ordem ⁻¹	UVC/S ₂ O ₈ ²⁻ R\$ m ⁻³ ordem ⁻¹
Custo/O _{UVC}	22,19	29,95
*Custo/O _{oxidante}	0,27	1,01
Custo/O _{TOTAL}	22,46	30,96

Condições experimentais: [IMD] = 1 µg L⁻¹, [oxidante] = 500 µmol L⁻¹.

*Preço dos oxidantes (R\$): H₂O₂ = 16,13 kg⁻¹; S₂O₈²⁻ = 8,51 kg⁻¹ (dados da Comex stat⁴¹).

Observa-se que a maior parcela do custo total está relacionada ao consumo de energia elétrica, uma vez que a concentração de oxidante utilizada em ambos os processos é relativamente baixa.

Entre os dois processos, o sistema UVC/H₂O₂ apresentou melhor desempenho energético, tanto em relação ao custo com energia elétrica quanto ao custo de oxidante. Em relação ao custo com energia elétrica, esse resultado se deve ao fato de a constante de velocidade de oxidação do IMD ser superior nesse sistema, em comparação à obtida no processo UVC/S₂O₈²⁻. No entanto, caso fosse considerada a constante cinética de degradação de uma das fluoroquinolonas, o sistema baseado em S₂O₈²⁻ apresentaria desempenho energético significativamente superior, uma vez que promoveu uma oxidação mais rápida. Isso pode ser observado na Tabela 3.15, que exemplifica o caso da CIP, cuja constante cinética foi de *ca.* 0,09 min⁻¹ para o tratamento UVC/H₂O₂ e de *ca.* 0,3 min⁻¹ para o tratamento UVC/ S₂O₈²⁻.

Nesse caso, observa-se que, mesmo apresentando um custo mais elevado associado ao oxidante, o processo UVC/S₂O₈²⁻ demonstra desempenho energético superior, que está relacionado à redução expressiva no custo relacionado ao consumo de energia elétrica.

TABELA 3.15 – Comparação do consumo energético e custo de operação dos diferentes processos de tratamento avaliados para a oxidação da CIP.

Tipo de custo	UVC/H ₂ O ₂ R\$ m ⁻³ ordem ⁻¹	UVC/S ₂ O ₈ ²⁻ R\$ m ⁻³ ordem ⁻¹
Custo/O _{UVC}	17,50	5,43
*Custo/O _{oxidante}	0,27	1,01
Custo/O _{TOTAL}	17,77	6,44

Condições experimentais: [CIP] = 1 µg L⁻¹, [oxidante] = 500 µmol L⁻¹.

*Preço dos oxidantes (R\$): H₂O₂ = 16,13 kg⁻¹; S₂O₈²⁻ = 8,51 kg⁻¹ (dados da Comex stat⁴¹).

Com isso, é possível concluir que o processo UVC/S₂O₈²⁻ não é recomendado para o tratamento de poluentes cuja oxidação não se beneficia significativamente da presença de oxidante, como foi observado para o IMD, devido ao seu alto custo. Por outro lado, é recomendado para o tratamento de contaminantes como fluoroquinolonas, já que resulta em um desempenho superior na degradação em comparação ao processo UVC/H₂O₂, diminuindo o custo com energia elétrica.

Cabe destacar que os gastos relacionados à agitação magnética e ao controle da temperatura não foram considerados nos cálculos de consumo energético e custo operacional dos processos. Além disso, o custo associado à lâmpada UVC de 9W provavelmente seria menor, devido ao menor tempo de tratamento (maiores taxas de oxidação). No entanto, optou-se pela potência de 5 W para a análise dos demais parâmetros, conforme mencionado anteriormente.

4 – CONCLUSÃO

Os resultados expostos nessa dissertação permitiram chegar a algumas conclusões, que são resumidas a seguir.

A irradiação UVC, empregando uma lâmpada de 5 W, foi capaz de promover uma elevada taxa de oxidação dos micropoluentes estudados após 1 hora de tratamento.

Tanto no processo UVC/H₂O₂ quanto no UVC/S₂O₈²⁻, o aumento da concentração dos oxidantes resultou em uma melhora na velocidade de oxidação das fluoroquinolonas. No entanto, observou-se uma redução no consumo dessas espécies, provavelmente devido à ocorrência de reações paralelas. A concentração de 500 µmol L⁻¹ de H₂O₂ foi definida como condição ótima, por apresentar elevada taxa de oxidação aliada a um consumo adequado do oxidante. Para o S₂O₈²⁻, adotou-se a mesma concentração com o objetivo de possibilitar uma comparação direta entre os dois sistemas.

Observou-se que, em ambos os processos, a concentração do oxidante não exerceu influência significativa sobre a velocidade de oxidação do IMD, indicando que a remoção desse contaminante está, provavelmente, associada à ação direta da irradiação UVC ou à atuação de outras espécies radicalares formadas durante o tratamento.

O processo UVC/S₂O₈²⁻ apresentou desempenho superior na degradação das fluoroquinolonas em comparação ao processo UVC/H₂O₂, com constantes cinéticas aproximadamente uma ordem de grandeza superiores. No entanto, para a oxidação do IMD, não foram observadas diferenças significativas entre os dois sistemas.

Observou-se que as substâncias presentes nas matrizes de água da torneira e água simulada exerceram um efeito marginal sobre a oxidação dos poluentes no processo UVC/H₂O₂, promovendo leve inibição e que foi mais

pronunciada na matriz da água simulada. Por outro lado, no processo UVC/S₂O₈²⁻ tanto a taxa de oxidação quanto o consumo do oxidante foram bastante semelhantes entre as diferentes matrizes, evidenciando maior robustez do sistema frente às interferências da composição da água.

Nos ensaios realizados com espécies sequestrantes de radicais, não foi observada uma contribuição significativa dos radicais HO• e SO₄⁻ na oxidação dos micropoluentes. No entanto, ao se empregar *p*-benzoquinona — sequestrante específico de radicais O₂⁻ — verificou-se que essa espécie provavelmente está sendo formada durante o processo fotoquímico e contribui para a degradação dos contaminantes investigados. Ainda assim, são necessários novos testes para permitir conclusões mais precisas sobre a presença e a contribuição relativa de cada espécie radicalar envolvida.

Os ensaios de toxicidade revelaram que, apesar de promover uma elevada taxa de oxidação, o tratamento com irradiação UVC isolada não foi eficaz na remoção da toxicidade da solução, mesmo após 6 h de tratamento. Em contrapartida, os processos UVC/H₂O₂ e UVC/S₂O₈²⁻ demonstraram alta eficiência, promovendo a eliminação da toxicidade em apenas 1 h de tratamento, em linha com a oxidação completa das fluoroquinolonas. Tal fato permite concluir que a reação de oxidação utilizando os processos supracitados promovem a quebra da estrutura do anel fluoroquinolônico.

Os dados de consumo energético e custo operacional permitem concluir que a energia elétrica da lâmpada é muito mais importante para o valor final, em termos de custo de processo e que, dependendo do poluente, pode-se optar pelo emprego somente de radiação UVC ou do processo acoplado (UVC/H₂O₂ e UVC/S₂O₈²⁻).

5 – TRABALHOS FUTUROS

A análise dos produtos de degradação está em curso e será publicada juntamente com o artigo associado a esta pesquisa. Além disso, serão realizadas avaliações complementares de toxicidade dos produtos formados nos diferentes processos de oxidação, utilizando o software ECOSAR como ferramenta preditiva.

Por fim, pretende-se analisar a natureza das espécies oxidantes geradas no sistema reacional por meio da técnica de ressonância paramagnética eletrônica.

6 – CONSIDERAÇÕES SOBRE O USO DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL NA PRODUÇÃO DESTE TRABALHO

Algumas frases do presente trabalho foram submetidas à revisão por meio de ferramentas baseadas em inteligência artificial generativa, a fim de melhorar a estrutura linguística, clareza e coesão textual, respeitando-se a integridade dos conteúdos e a autoria das ideias.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SILVA, J. F. D. A.; PEREIRA, R. G. Panorama global da distribuição e uso de água doce. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, **10**: 263–280, 2019.
2. UNICEF; WHO. Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2017 - special focus on inequalities. 2019.
3. MORIN-CRINI, N.; LICHTFOUSE, E.; LIU, G.; BALARAM, V.; RIBEIRO, A. R. L.; LU, Z.; STOCK, F.; CARMONA, E.; TEIXEIRA, M. R.; PICOS-CORRALES, L. A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L.; LI, C.; PANDEY, A.; HOCQUET, D.; TORRI, G.; CRINI, G. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, **20**: 2311–2338, 2022.
4. BARBOSA, M. O.; MOREIRA, N. F. F.; RIBEIRO, A. R.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research*, **94**: 257–279, 2016.
5. BHATT, S.; CHATTERJEE, S. Fluoroquinolone antibiotics: occurrence, mode of action, resistance, environmental detection, and remediation – a comprehensive review. *Environmental Pollution*, **315**: 120440, 2022.
6. DIAS, M. A.; SANTOS, V. S.; VIZIOLI, B. C.; FERREIRA, B. S.; MONTAGNER, C. C. Pesticides in rainwater: a two-year occurrence study in an unexplored environmental compartment in regions with different land use in the State of São Paulo – Brazil. *Chemosphere*, **372**: 144093, 2025.
7. JIA, Y.; ZHAO, L. The antibacterial activity of fluoroquinolone derivatives: an update (2018–2021). *European Journal of Medicinal Chemistry*, **224**: 113741, 2021.
8. VAN DOORSLAER, X.; DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H.; DEMEESTERE, K. Fluoroquinolone antibiotics: an emerging class of environmental micropollutants. *Science of The Total Environment*, **500–501**: 250–269, 2014.
9. NAGHAVI, M.; VOLLSET, S. E.; IKUTA, K. S.; SWETSCHINSKI, L. R.; GRAY, A. P.; WOOL, E. E.; ROBLES AGUILAR, G.; MESTROVIC, T.; SMITH, G.; HAN, C.; HSU, R. L.; CHALEK, J.; ARAKI, D. T.; CHUNG, E.; RAGGI, C.; GERSHBERG HAYOON, A.; DAVIS WEAVER, N.; LINDSTEDT, P. A.; SMITH, A. E.; ALTAY, U.; BHATTACHARJEE, N. V.; GIANNAKIS, K.; FELL, F.; MCMANIGAL, B.; EKAPIRAT, N.; MENDES, J. A.; RUNGHIEN, T.; SRIMOKLA, O.; ABDELKADER, A.; ABDEL SALAM, S.; ABOAGYE, R. G.; ABOLHASSANI, H.; ABUALRUZ, H.; ABUBAKAR, U.; ABUKHADIJAH, H. J.; ABURUZ, S.; ABU-ZAID, A.; ACHALAPONG, S.; ADDO, I. Y.; ADEKANMBI, V.; ADEYEOLUWA, T. E.; ADNANI, Q. E. S.; ADZIGBLI, L. A.; AFZAL, M. S.; AFZAL, S.; AGODI, A.; AHLSTROM, A. J.; AHMAD, A.; AHMAD, S.; AHMAD, T.; AHMADI, A.; AHMED, A.; AHMED, H.; AHMED, I.; AHMED, M.;

AHMED, S.; AHMED, S. A.; AKKAIF, M. A.; AL AWAIDY, S.; AL THAHER, Y.; ALALALMEH, S. O.; ALBATAINEH, M. T.; ALDHALEEI, W. A.; AL-GHEETHI, A. A. S.; ALHAJI, N. B.; ALI, A.; ALI, L.; ALI, S. S.; ALI, W.; ALLEL, K.; AL-MARWANI, S.; ALRAWASHDEH, A.; ALTAF, A.; AL-TAMMEMI, A. B.; AL-TAWFIQ, J. A.; ALZOUBI, K. H.; AL-ZYUOD, W. A.; AMOS, B.; AMUASI, J. H.; ANCUCEANU, R.; ANDREWS, J. R.; ANIL, A.; ANUOLUWA, I. A.; ANVARI, S.; ANYASODOR, A. E.; APOSTOL, G. L. C.; ARABLOO, J.; ARAFAT, M.; ARAVKIN, A. Y.; AREDA, D.; AREMU, A.; ARTAMONOV, A. A.; ASHLEY, E. A.; ASIKA, M. O.; ATHARI, S. S.; ATOUT, M. M. W.; AWOKE, T.; AZADNAJAFABAD, S.; AZAM, J. M.; AZIZ, S.; AZZAM, A. Y.; BABAEI, M.; BABIN, F.-X.; BADAR, M.; BAIG, A. A.; BAJCETIC, M.; BAKER, S.; BARDHAN, M.; BARQAWI, H. J.; BASHARAT, Z.; BASIRU, A.; BASTARD, M.; BASU, S.; BAYLEYEGN, N. S.; BELETE, M. A.; BELLO, O. O.; BELOUKAS, A.; BERKLEY, J. A.; BHAGAVATHULA, A. S.; BHASKAR, S.; BHUYAN, S. S.; BIELICKI, J. A.; BRIKO, N. I.; BROWN, C. S.; BROWNE, A. J.; BUONSENSO, D.; BUSTANJI, Y.; CARVALHEIRO, C. G.; CASTAÑEDA-ORJUELA, C. A.; CENDERADEWI, M.; CHADWICK, J.; CHAKRABORTY, S.; CHANDIKA, R. M.; CHANDY, S.; CHANSAMOUTH, V.; CHATTU, V. K.; CHAUDHARY, A. A.; CHING, P. R.; CHOPRA, H.; CHOWDHURY, F. R.; CHU, D.-T.; CHUTIYAMI, M.; CRUZ-MARTINS, N.; DA SILVA, A. G.; DADRAS, O.; DAI, X.; DARCHO, S. D.; DAS, S.; DE LA HOZ, F. P.; DEKKER, D. M.; DHAMA, K.; DIAZ, D.; DICKSON, B. F. R.; DJORIE, S. G.; DODANGEH, M.; DOHARE, S.; DOKOVA, K. G.; DOSHI, O. P.; DOWOU, R. K.; DSOUZA, H. L.; DUNACHIE, S. J.; DZIEDZIC, A. M.; ECKMANN, T.; ED-DRA, A.; EFTEKHARIMEHRABAD, A.; EKUNDAYO, T. C.; EL SAYED, I.; ELHADI, M.; EL-HUNEIDI, W.; ELIAS, C.; ELLIS, S. J.; ELSHEIKH, R.; ELSOHABY, I.; ELTAHA, C.; ESHRATI, B.; ESLAMI, M.; EYRE, D. W.; FADAKA, A. O.; FAGBAMIGBE, A. F.; FAHIM, A.; FAKHRI-DEMESHGHIEH, A.; FASINA, F. O.; FASINA, M. M.; FATEHIZADEH, A.; FEASEY, N. A.; FEIZKHAH, A.; FEKADU, G.; FISCHER, F.; FITRIANA, I.; FORREST, K. M.; FORTUNA RODRIGUES, C.; FULLER, J. E.; GADANYA, M. A.; GAJDÁCS, M.; GANDHI, A. P.; GARCIA-GALLO, E. E.; GARRETT, D. O.; GAUTAM, R. K.; GEBREGERGIS, M. W.; GEBREHIWOT, M.; GEBREMESKEL, T. G.; GEFFERS, C.; GEORGALIS, L.; GHAZY, R. M.; GOLECHHA, M.; GOLINELLI, D.; GORDON, M.; GULATI, S.; GUPTA, R. D.; GUPTA, S.; GUPTA, V. K.; HABTEYOYOHANNES, A. D.; HALLER, S.; HARAPAN, H.; HARRISON, M. L.; HASABALLAH, A. I.; HASAN, I.; HASAN, R. S.; HASANI, H.; HASELBECK, A. H.; HASNAIN, M. S.; HASSAN, I. I.; HASSAN, S.; HASSAN ZADEH TABATABAEI, M. S.; HAYAT, K.; HE, J.; HEGAZI, O. E.; HEIDARI, M.; HEZAM, K.; HOLLA, R.; HOLM, M.; HOPKINS, H.; HOSSAIN, M. M.; HOSSEINZADEH, M.;

HOSTIUC, S.; HUSSEIN, N. R.; HUY, L. D.; IBÁÑEZ-PRADA, E. D.; IKIROMA, A.; ILIC, I. M.; ISLAM, S. M. S.; ISMAIL, F.; ISMAIL, N. E.; IWU, C. D.; IWU-JAJA, C. J.; JAFARZADEH, A.; JAITEH, F.; JALILZADEH YENGEJEH, R.; JAMORA, R. D. G.; JAVIDNIA, J.; JAWAID, T.; JENNEY, A. W. J.; JEON, H. J.; JOKAR, M.; JOMEHZADEH, N.; JOO, T.; JOSEPH, N.; KAMAL, Z.; KANMODI, K. K.; KANTAR, R. S.; KAPISI, J. A.; KARAYE, I. M.; KHADER, Y. S.; KHAJURIA, H.; KHALID, N.; KHAMESIPOUR, F.; KHAN, A.; KHAN, M. J.; KHAN, M. T.; KHANAL, V.; KHIDRI, F. F.; KHUBCHANDANI, J.; KHUSUWAN, S.; KIM, M. S.; KISA, A.; KORSHUNOV, V. A.; KRAPP, F.; KRUMKAMP, R.; KUDDUS, M.; KULIMBET, M.; KUMAR, D.; KUMARAN, E. A. P.; KUTTIKATTU, A.; KYU, H. H.; LANDIRES, I.; LAWAL, B. K.; LE, T. T. T.; LEDERER, I. M.; LEE, M.; LEE, S. W.; LEPAPE, A.; LERANGO, T. L.; LIGADE, V. S.; LIM, C.; LIM, S. S.; LIMENH, L. W.; LIU, C.; LIU, X.; LIU, X.; LOFTUS, M. J.; M AMIN, H. I.; MAASS, K. L.; MAHARAJ, S. B.; MAHMOUD, M. A.; MAIKANTI-CHARALAMPOUS, P.; MAKRAM, O. M.; MALHOTRA, K.; MALIK, A. A.; MANDILARA, G. D.; MARKS, F.; MARTINEZ-GUERRA, B. A.; MARTORELL, M.; MASOUMI-ASL, H.; MATHIOUDAKIS, A. G.; MAY, J.; MCHUGH, T. A.; MEIRING, J.; MELES, H. N.; MELESE, A.; MELESE, E. B.; MINERVINI, G.; MOHAMED, N. S.; MOHAMMED, S.; MOHAN, S.; MOKDAD, A. H.; MONASTA, L.; MOODI GHALIBAF, A.; MOORE, C. E.; MORADI, Y.; MOSSIALOS, E.; MOUGIN, V.; MUKORO, G. D.; MULITA, F.; MULLER-PEBODY, B.; MURILLO-ZAMORA, E.; MUSA, S.; MUSICHA, P.; MUSILA, L. A.; MUTHUPANDIAN, S.; NAGARAJAN, A. J.; NAGHAVI, P.; NAINU, F.; NAIR, T. S.; NAJMULDEEN, H. H. R.; NATTO, Z. S.; NAUMAN, J.; NAYAK, B. P.; NCHANJI, G. T.; NDISHIMYE, P.; NEGOI, I.; NEGOI, R. I.; NEJADGHADERI, S. A.; NGUYEN, Q. P.; NOMAN, E. A.; NWAKANMA, D. C.; O'BRIEN, S.; OCHOA, T. J.; ODETOKUN, I. A.; OGUNDIJO, O. A.; OJO-AKOSILE, T. R.; OKEKE, S. R.; OKONJI, O. C.; OLAGUNJU, A. T.; OLIVAS-MARTINEZ, A.; OLORUKOOBA, A. A.; OLWOCH, P.; ONYEDIBE, K. I.; ORTIZ-BRIZUELA, E.; OSUOLALE, O.; OUNCHANUM, P.; OYEYEMI, O. T.; P A, M. P.; PAREDES, J. L.; PARIKH, R. R.; PATEL, J.; PATIL, S.; PAWAR, S.; PELEG, A. Y.; PEPRAH, P.; PERDIGÃO, J.; PERRONE, C.; PETCU, I. R.; PHOMMASONE, K.; PIRACHA, Z. Z.; PODDIGHE, D.; POLLARD, A. J.; POLURU, R.; PONCE-DE-LEON, A.; PUVVULA, J.; QAMAR, F. N.; QASIM, N. H.; RAFAI, C. D.; RAGHAV, P.; RAHBARNIA, L.; RAHIM, F.; RAHIMI-MOVAGHAR, V.; RAHMAN, M.; RAHMAN, M. A.; RAMADAN, H.; RAMASAMY, S. K.; RAMESH, P. S.; RAMTEKE, P. W.; RANA, R. K.; RANI, U.; RASHIDI, M.-M.; RATHISH, D.; RATTANAVONG, S.; RAWAF, S.; REDWAN, E. M. M.; REYES, L. F.; ROBERTS, T.; ROBOTHAM, J. V.; ROSENTHAL, V. D.; ROSS, A. G.; ROY, N.; RUDD, K. E.; SABET, C. J.; SADDIK, B. A.; SAEB, M. R.;

- SAEED, U.; SAEEDI MOGHADDAM, S.; SAENGCHAN, W.; SAFAEI, M.; SAGHAZADEH, A.; SAHEB SHARIF-ASKARI, N.; SAHEBKAR, A.; SAHOO, S. S.; SAHU, M.; SAKI, M.; SALAM, N.; SALEEM, Z.; SALEH, M. A.; SAMODRA, Y. L.; SAMY, A. M.; SARAVANAN, A.; SATPATHY, M.; SCHUMACHER, A. E.; SEDIGHI, M.; SEEKAEW, S.; SHAFIE, M.; SHAH, P. A.; SHAHID, S.; SHAHWAN, M. J.; SHAKOOR, S.; SHALEV, N.; SHAMIM, M. A.; SHAMSHIRGARAN, M. A.; SHAMSI, A.; SHARIFAN, A.; SHASTRY, R. P.; SHETTY, M.; SHITTU, A.; SHRESTHA, S.; SIDDIG, E. E.; SIDEROGLOU, T.; SIFUENTES-OSORNIO, J.; SILVA, L. M. L. R.; SIMÕES, E. A. F.; SIMPSON, A. J. H.; SINGH, A.; SINGH, S.; SINTO, R.; SOLIMAN, S. S. M.; SORANEH, S.; STOESSER, N.; STOEVA, T. Z.; SWAIN, C. K.; SZARPAK, L.; T Y, S. S.; TABATABAI, S.; TABCHE, C.; TAHA, Z. M.-A.; TAN, K.-K.; TASAK, N.; TAT, N. Y.; THAIPRAKONG, A.; THANGARAJU, P.; TIGOI, C. C.; TIWARI, K.; TOVANI-PALONE, M. R.; TRAN, T. H.; TUMURKHUU, M.; TURNER, P.; UDOAKANG, A. J.; UDOH, A.; ULLAH, N.; ULLAH, S.; VAITHINATHAN, A. G.; VALENTI, M.; VOS, T.; VU, H. T. L.; WAHEED, Y.; WALKER, A. S.; WALSON, J. L.; WANGRANGSIMAKUL, T.; WEERAKOON, K. G.; WERTHEIM, H. F. L.; WILLIAMS, P. C. M.; WOLDE, A. A.; WOZNIAK, T. M.; WU, F.; WU, Z.; YADAV, M. K. K.; YAGHOUBI, S.; YAHAYA, Z. S.; YARAHMADI, A.; YEZLI, S.; YISMAW, Y. E.; YON, D. K.; YUAN, C.-W.; YUSUF, H.; ZAKHAM, F.; ZAMAGNI, G.; ZHANG, H.; ZHANG, Z.-J.; ZIELIŃSKA, M.; ZUMLA, A.; ZYOUD, S. H. H.; ZYOUD, S. H.; HAY, S. I.; STERGACHIS, A.; SARTORIUS, B.; COOPER, B. S.; DOLECEK, C.; MURRAY, C. J. L. Global burden of bacterial antimicrobial resistance 1990–2021: a systematic analysis with forecasts to 2050. *The Lancet*, **404**: 1199–1226, 2024.
10. BAI, Y.; MENG, W.; XU, J.; ZHANG, Y.; GUO, C. Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Liao River Basin in China. *Environmental Science: Processes & Impacts*, **16**: 586, 2014.
 11. GOMES, M. P.; BRITO, J. C. M.; VIEIRA, F.; KITAMURA, R. S. A.; JUNEAU, P. Emerging contaminants in streams of Doce River Watershed, Minas Gerais, Brazil. *Frontiers in Environmental Science*, **9**, 2022.
 12. MAMY, L.; PESCE, S.; SANCHEZ, W.; AVIRON, S.; BEDOS, C.; BERNY, P.; BERTRAND, C.; BETOULLE, S.; CHARLES, S.; CHAUMOT, A.; COEURDASSIER, M.; COUTELLEC, M.-A.; CROUZET, O.; FABURÉ, J.; FRITSCH, C.; GONZALEZ, P.; HEDDE, M.; LÉBOULANGER, C.; MARGOUM, C.; MOUGIN, C.; MUNARON, D.; NÉLIEU, S.; PELOSI, C.; RAULT, M.; SUCRÉ, E.; THOMAS, M.; TOURNEBIZE, J.; LEENHARDT, S. Impacts of neonicotinoids on biodiversity: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research*, **32**: 2794–2829, 2023.
 13. XU, X.; WANG, X.; YANG, Y.; ARES, I.; MARTÍNEZ, M.; LOPEZ-TORRES, B.; MARTÍNEZ-LARRAÑAGA, M.-R.; WANG, X.; ANADÓN, A.; MARTINEZ, M.-A. Neonicotinoids: mechanisms of systemic toxicity

- based on oxidative stress-mitochondrial damage. *Archives of Toxicology*, **96**: 1493–1520, 2022.
14. PANG, S.; LIN, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, W.; ALANSARY, N.; MISHRA, S.; BHATT, P.; CHEN, S. Insights into the toxicity and degradation mechanisms of imidacloprid via physicochemical and microbial approaches. *Toxics*, **8**: 65, 2020.
 15. MAHAI, G.; WAN, Y.; XIA, W.; WANG, A.; SHI, L.; QIAN, X.; HE, Z.; XU, S. A nationwide study of occurrence and exposure assessment of neonicotinoid insecticides and their metabolites in drinking water of China. *Water Research*, **189**: 116630, 2021.
 16. ACAYABA, R. D.; DE ALBUQUERQUE, A. F.; RIBESSI, R. L.; UMBUZEIRO, G. D. A.; MONTAGNER, C. C. Occurrence of pesticides in waters from the largest sugar cane plantation region in the world. *Environmental Science and Pollution Research*, **28**: 9824–9835, 2021.
 17. OLIVEIRA, D. C. S.; AZEVEDO, P. G. F.; CAVALCANTI, L. A. P. Processos biológicos para o tratamento de efluentes: uma revisão integrativa. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, **8**: 397–415, 2021.
 18. FENG, W.; DENG, Y.; YANG, F.; MIAO, Q.; NGIEN, S. K. Systematic review of contaminants of emerging concern (CECs): distribution, risks, and implications for water quality and health. *Water*, **15**: 3922, 2023.
 19. MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – a critical review. *Water Research*, **139**: 118–131, 2018.
 20. UMAIR, M.; KANWAL, T.; LODDO, V.; PALMISANO, L.; BELLARDITA, M. Review on recent advances in the removal of organic drugs by advanced oxidation processes. *Catalysts*, **13**: 1440, 2023.
 21. CUERDA-CORREA, E. M.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water: an overview. *Water*, **12**: 102, 2019.
 22. ZHANG, Y.; ZHAO, Y.-G.; MAQBOOL, F.; HU, Y. Removal of antibiotics pollutants in wastewater by UV-based advanced oxidation processes: influence of water matrix components, processes optimization and application: A review. *Journal of Water Process Engineering*, **45**: 102496, 2022.
 23. GUO, H.-G.; GAO, N.-Y.; CHU, W.-H.; LI, L.; ZHANG, Y.-J.; GU, J.-S.; GU, Y.-L. Photochemical degradation of ciprofloxacin in UV and UV/H₂O₂ process: kinetics, parameters, and products. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**: 3202–3213, 2013.
 24. WANG, W.-L.; WU, Q.-Y.; HUANG, N.; XU, Z.-B.; LEE, M.-Y.; HU, H.-Y. Potential risks from UV/H₂O₂ oxidation and UV photocatalysis: A review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products. *Water Research*, **141**: 109–125, 2018.

25. KARTAL, O. Decolorization of reactive red 239 using UV-C activated peroxydisulfate. *Polish Journal of Environmental Studies*, **28**: 3261–3267, 2019.
26. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, 2005.
27. QI, Y.; QU, R.; LIU, J.; CHEN, J.; AL-BASHER, G.; ALSULTAN, N.; WANG, Z.; HUO, Z. Oxidation of flumequine in aqueous solution by UV-activated peroxymonosulfate: kinetics, water matrix effects, degradation products and reaction pathways. *Chemosphere*, **237**: 124484, 2019.
28. WANG, J.; WANG, S. Toxicity changes of wastewater during various advanced oxidation processes treatment: an overview. *Journal of Cleaner Production*, **315**: 128202, 2021.
29. SÁNCHEZ-MONTES, I. J.; SILVA, B. F.; AQUINO, J. M. On the performance of a hybrid process to mineralize the herbicide tebuthiuron using a DSA[®] anode and UVC light: a mechanistic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, **200**: 237–245, 2017.
30. ANDRADE, J. C. D. Determinações iodométricas. *Revista Chemkeys*, **2**: 1–6, 2018.
31. SÁNCHEZ-MONTES, I.; GARCÍA, I. S.; IBAÑEZ, G. R.; AQUINO, J. M.; POLO-LÓPEZ, M. I.; MALATO, S.; OLLER, I. UVC-based advanced oxidation processes for simultaneous removal of microcontaminants and pathogens from simulated municipal wastewater at pilot plant scale. *Environment Science: Water Research & Technology*, **6**: 2553, 2020.
32. ZHANG, R.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H.; NGUYEN, H. A submerged membrane hybrid system coupled with magnetic ion exchange (MIEX[®]) and flocculation in wastewater treatment. *Desalination*, **216**: 325–333, 2007.
33. SOUZA, F. L.; ATTIG, J. B.; LATROUSC, L.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; ZOUGAGH, M.; RÍOS, A. Electrochemical removal of pharmaceutical micropollutants from groundwater. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **910**: 116173, 2022.
34. LIANG, C.; SU, H.-W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**: 5558–5562, 2009.
35. LA ROSA, Y. N.; BALLESTEROS-BALLESTEROS, V. A.; DURANGO, L. G. C.; TOLEDO, J. L. N.; DAS GRAÇAS FERNANDES, M. F.; AQUINO, J. M. Catalytic oxidation of imidacloprid insecticide by Cu(II)/peroxymonosulfate system. *Water, Air, & Soil Pollution*, **236**: 295, 2025.
36. HAYYAN, M.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. Superoxide ion: generation and chemical implications. *Chemical Reviews*, **116**: 3029–3085, 2016.
37. FÓNAGY, O.; SZABÓ-BÁRDOS, E.; HORVÁTH, O. 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical

- formed in heterogeneous photocatalytic systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **407**: 113057, 2021.
38. SILAMBARASAN, S.; VANGNAI, A. S. Biodegradation of 4-nitroaniline by plant-growth promoting *Acinetobacter* sp. AVLB2 and toxicological analysis of its biodegradation metabolites. *Journal of Hazardous Materials*, **302**: 426–436, 2016.
 39. SÁNCHEZ-MONTES, I.; WACHTER, N.; SILVA, B. F.; AQUINO, J. M. Comparison of UVC-based advanced oxidation processes in the mineralization of bisphenol A: identification of oxidation by products and toxicity evaluation. *Chemical Engineering Journal*, **386**: 123986, 2020.
 40. ANEEL. Luz na tarifa - segmento cativo. Agência Nacional de Energia Elétrica, 2024. <https://portalrelatorios.aneel.gov.br/luznatarifa/cativo>.
 41. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS (BRASIL). Comex Stat: sistema de estatísticas de comércio exterior. 2024. <https://comexstat.mdic.gov.br>.
 42. COLEDAM, D. A. C.; SÁNCHEZ-MONTES, I.; SILVA, B. F.; AQUINO, J. M. On the performance of HOCl/Fe²⁺, HOCl/Fe²⁺/UVA, and HOCl/UVC processes using *in situ* electrogenerated active chlorine to mineralize the herbicide picloram. *Applied Catalysis B: Environmental*, **227**: 170–177, 2018.
 43. ACERO, J. L.; REAL, F. J.; JAVIER BENITEZ, F.; MATAMOROS, E. Degradation of neonicotinoids by UV irradiation: kinetics and effect of real water constituents. *Separation and Purification Technology*, **211**: 218–226, 2019.
 44. LIU, X.; LIU, Y.; LU, S.; WANG, Z.; WANG, Y.; ZHANG, G.; GUO, X.; GUO, W.; ZHANG, T.; XI, B. Degradation difference of ofloxacin and levofloxacin by UV/H₂O₂ and UV/PS (persulfate): efficiency, factors and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **385**: 123987, 2020.
 45. DING, L.; HOU, Y.; LIU, H.; PENG, J.; CAO, Z.; ZHANG, Y.; WANG, B.; CAO, X.; CHANG, Y.; WANG, T.; LIU, G. Alcohols as scavengers for hydroxyl radicals in photocatalytic systems: reliable or not? *ACS ES&T Water*, **3**: 3534–3543, 2023.
 46. CAI, L.; YAO, Q.; DU, X.; TAO, X.; ZOU, M.; ZHOU, J.; DANG, Z.; LU, G. Identification of superoxide contribution through the quenching method and model system. *ACS ES&T Engineering*, **4**: 2145–2154, 2024.
 47. DOMAGALA, J. M. Structure-activity and structure-side-effect relationships for the quinolone antibacterials. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **33**: 685–706, 1994.
 48. CHIN, N. X.; NEU, H. C. Ciprofloxacin, a quinolone carboxylic acid compound active against aerobic and anaerobic bacteria. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **25**: 319–326, 1984.
 49. LIU, X.; YANG, Q.; FAN, Y.; DU, Y.; LEI, L.; WANG, D.; LIU, Y. Pharmacokinetics and pharmacodynamics of enrofloxacin treatment of

Escherichia coli in a murine thigh infection modeling. BMC Veterinary Research, **17**: 212, 2021.

APÊNDICE

A – Dimensões do sistema experimental:

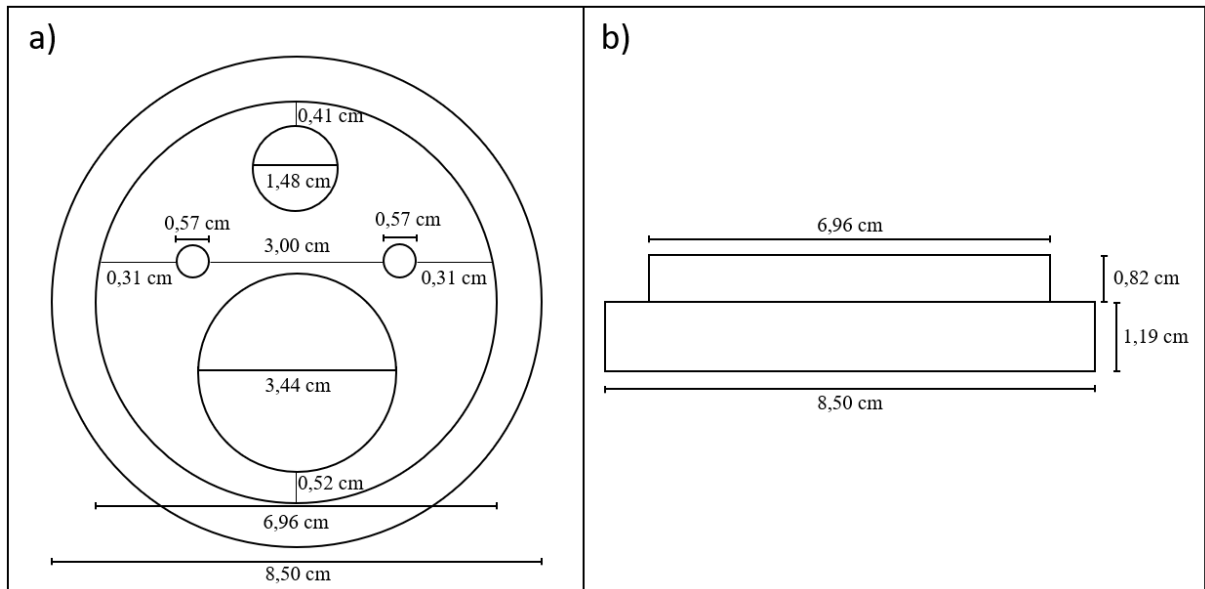


FIGURA A.1 – Dimensões da tampa do sistema experimental: a) visão superior e b) visão lateral.

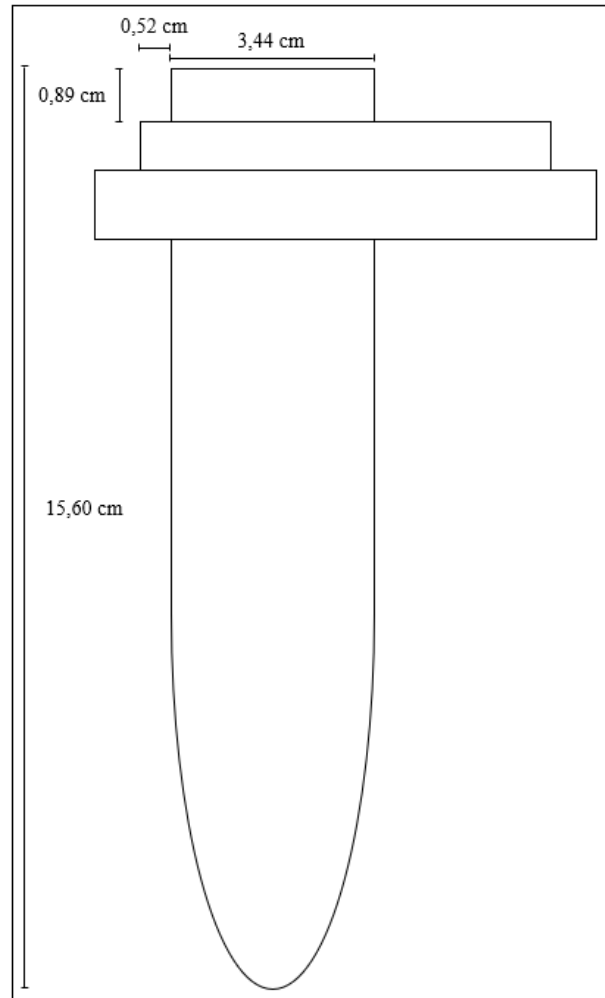


FIGURA A.2 – Dimensões da visão lateral da tampa do sistema experimental acoplada ao tubo de quartzo.

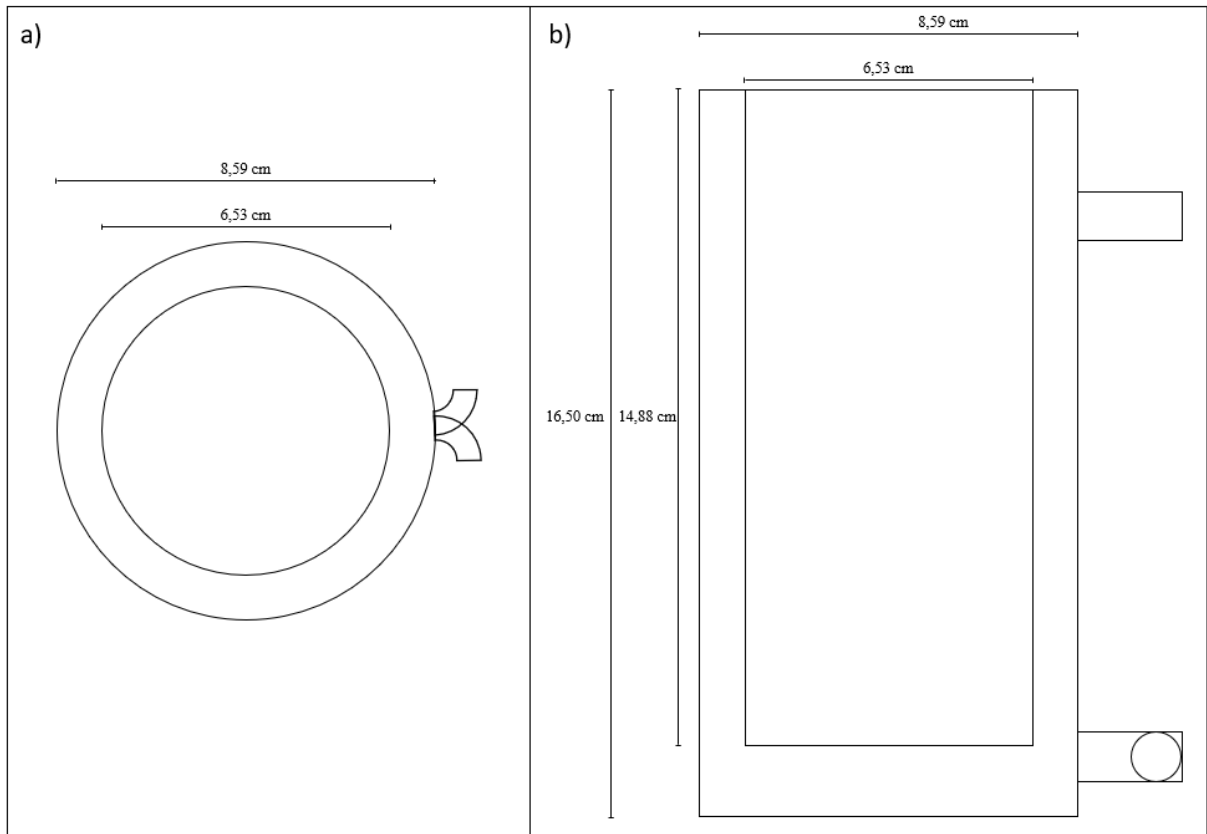
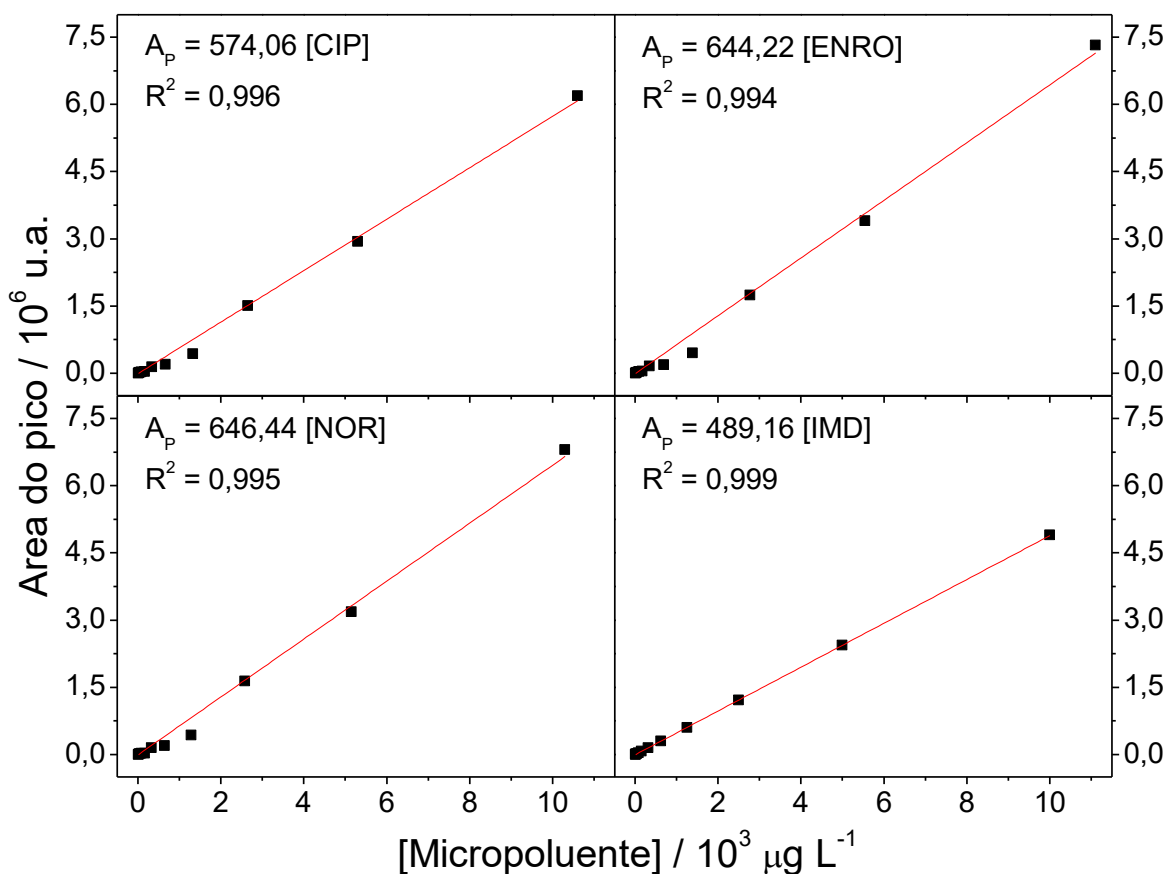


FIGURA A.3 – Dimensões do frasco experimental: a) visão superior e b) visão lateral.

B – Curvas de calibração dos contaminantes:



a)

FIGURA B.1 – Curvas de calibração obtidas por cromatografia para o cálculo das concentrações dos micropoluentes. Condições: i) fase móvel: mistura aquosa 0,1% (V/V) de ácido fórmico (eluyente A) e metanol (eluyente B) no modo de eluição em gradiente (Descrita na seção 2.3.1). ii) fase estacionária: coluna Core-Shell C18 fase-reversa da Shimadzu (Shim-pack XR-ODS II, 75 mm × 3,0 mm d.i., tamanho da partícula de 22 µm, tamanho dos poros de 80 Å). iii) comprimentos de onda: as áreas das fluoroquinolonas foram analisadas no comprimento de onda de 278 nm e do IMD em 270 nm.

Nota 1: as curvas foram ajustadas com intercepto fixado em zero (passando pela origem).

Nota 2: O limite de quantificação observado foi de 5 µg L⁻¹.

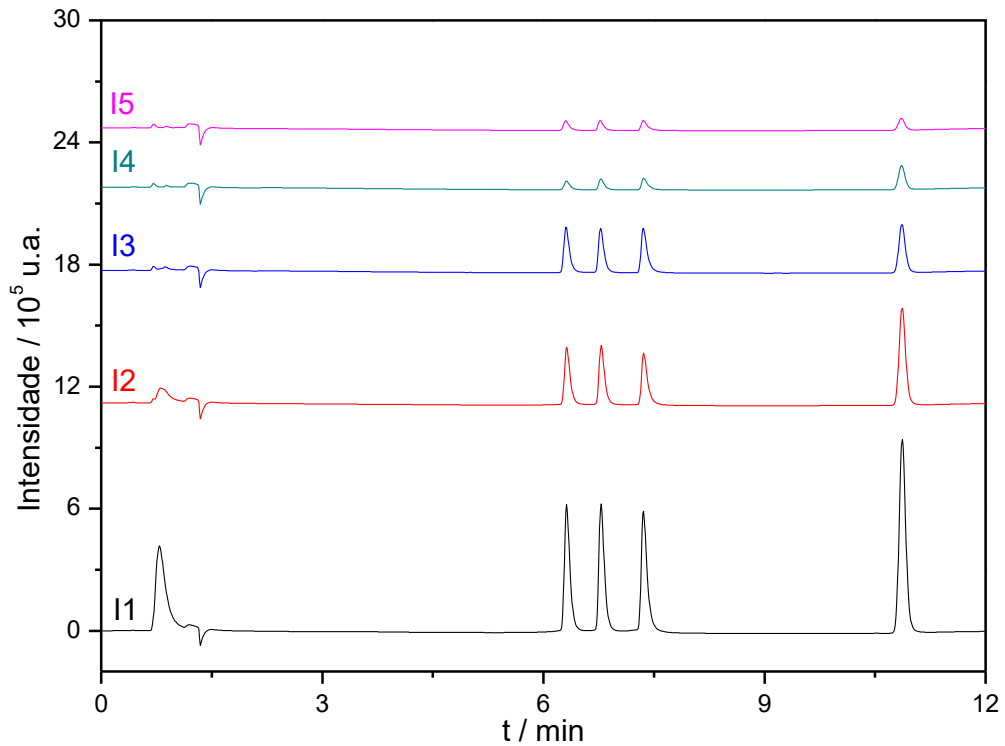


FIGURA B.2 – Cromatogramas correspondentes às diferentes curvas de calibração em função do tempo de retenção no comprimento de onda de 270 nm. Legenda*: (I1) 1250 $\mu\text{g L}^{-1}$; (I2) 600 $\mu\text{g L}^{-1}$; (I3) 350 $\mu\text{g L}^{-1}$; (I4) 150 $\mu\text{g L}^{-1}$; e (I5) 80 $\mu\text{g L}^{-1}$.

*Os valores indicados para as concentrações são aproximados.

Nota: devido à baixa intensidade de alguns sinais, determinados cromatogramas foram omitidos com o objetivo de melhorar a visualização geral do gráfico.