



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE PARACETAMOL EM EFLUENTE SINTÉTICO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

HERBET LIMA OLIVEIRA

João Pessoa,

2021

HERBET LIMA OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE PARACETAMOL EM EFLUENTE SINTÉTICO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Trabalho Final de Curso submetido à Coordenação do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Sharline Florentino de Melo Santos

Co-orientador: Prof.^a Dra. Cláudia De Oliveira Cunha

João Pessoa,

2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

048a Oliveira, Herbet Lima.
AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE PARACETAMOL EM EFLUENTE
SINTÉTICO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS / Herbet
Lima Oliveira. - João Pessoa, 2021.
75 f. : il.

Orientação: Sharline Florentino de Melo Santos.
Coorientação: Cláudia de Oliveira Cunha.
TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. Paracetamol. 2. Peróxido de Hidrogênio. 3.
Fotólise.
4. UV/H₂O₂. 5. Fenton. 6. Foto-Fenton. I. Santos,
Sharline Florentino de Melo. II. Cunha, Cláudia de
Oliveira. III. Título.

UFPB/CT/BSCT

CDU 66(043.2)

HERBET LIMA OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE PARACETAMOL EM EFLUENTE SINTÉTICO
POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Trabalho Final de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal da
Paraíba como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

APROVADO EM: 03 DE DEZEMBRO DE 2021

Prof.^a Dra. Sharline Florentino de Melo Santos

Prof.^a Dra. Cláudia de Oliveira Cunha

Me. Kelvin Costa de Araújo

*Para Well, por todas as lembranças e
pela sorte de ter sido amigo de uma
pessoa tão maravilhosa e iluminada.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha mãe, Maria do Socorro, por ser meu grande pilar na vida e por sempre acreditar em mim mesmo quando eu não acreditava, sou extremamente grato por cada “você consegue, filho”. Também sou grato ao meu pai, Clóvis, que apesar da distância, nunca me deixou faltar nada.

À minha família por todo apoio, em especial, à minha vó, Maria dos Anjos, e tia, Sônia, e às minhas primas Ana, Kamila e Silvianne.

Deixo aqui meu agradecimento aos professores que contribuíram com meu desenvolvimento e minha caminhada acadêmica. Em especial, à Professora Claudia de Oliveira Cunha, com quem tive a sorte de ser orientando em projetos de monitoria, iniciação científica e extensão. Serei sempre grato por todo o aprendizado, pelos conselhos e por confiar no meu trabalho.

Agradeço aos amigos feitos durante todo esse caminho trilhado no curso de Engenharia Química que, com certeza, contribuíram para que eu chegasse até aqui. Bruna e Fernanda, amigas que o curso me proporcionou conhecer e que levarei para a vida, sou grato por todos os momentos felizes e de perrengue compartilhados juntos no curso. Também agradeço a Emerson pelo curto tempo convivido, mas a quem admiro muito por ter seguido seu sonho. Às minhas amigadas que o LEQA proporcionou, Kelvin, Isla, Jaqueline e Katiusca, as tardes no LEQA foram um dos períodos mais felizes no curso, mesmo preocupado com o triclosan que não degradava. Às meninas do Projeto Mares Sem Plástico, Maria Eduarda, Rayanne e Renata, equipe maravilhosa com quem tive oportunidade de trabalhar e com quem sempre dou boas risadas.

Por fim, agradeço aos amigos de vida com quem posso sempre contar, Anne, Carol, Rayanna, Karina e Juliana. E Wellysson por ter sido um amigo incrível e que sempre carregarei comigo.

RESUMO

O grupo dos contaminantes emergentes tornou-se foco da comunidade científica em todo o mundo nas últimas décadas. A presença desses contaminantes em matrizes aquáticas é de grande preocupação, pois a exposição crônica a esses poluentes pode causar efeitos na saúde humana. Com isso, diversos tipos de processos de oxidação avançada são pesquisados para o tratamento de uma vasta diversidade de poluentes considerados contaminantes emergentes. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a degradação de paracetamol em efluente sintético através de processos oxidativos avançados homogêneos, entre eles, fotólise, UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton. O processo de fotólise não apresentou grande eficiência na degradação do paracetamol, mesmo quando aplicado durante longos tempos de irradiação. Já o processo UV/H₂O₂ nas condições ótimas (50 mg.L⁻¹ de H₂O₂ inicial, pH 4 e potência da radiação UV-C de 60 W) obteve uma ótima eficiência em um tempo de reação de 60 minutos, com uma porcentagem de 94,25% de degradação de paracetamol. Entretanto, ao avaliar outras fontes de radiação (UV-A e solar) no sistema UV/H₂O₂ otimizado, a eficiência foi reduzida. O processo foto-Fenton nas condições ótimas (50 mg.L⁻¹ de H₂O₂ inicial, 10 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e tempo de 60 minutos), em pH 4 e potência UV-C de 60 W, obteve 100% de degradação de paracetamol, sendo esse valor de degradação observado em tempos menores de reação. Ao substituir a concentração de 10 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ por uma de 6 mg.L⁻¹ no sistema foto-Fenton otimizado, concluiu-se que em ambas as concentrações a degradação de paracetamol teve comportamento parecido ao decorrer do tempo, sendo diferenciados apenas na eficiência da decomposição do H₂O₂. Ao comparar o sistema foto-Fenton com o Fenton, notou-se que a eficiência do reagente Fenton quando a irradiação é aplicada aumenta. O sistema foto-Fenton também mostra-se mais eficiente na remoção da DQO do que o sistema UV/H₂O₂, o primeiro tendo removido 96,19% e o segundo 18,62% da DQO após tratamentos de 60 minutos. Ainda observou-se que o tratamento foto-Fenton obteve uma ligeira melhora na toxicidade do efluente sintético em relação ao tratamento por UV/H₂O₂.

Palavras-chave: Paracetamol; Peróxido de Hidrogênio; Fotólise; UV/H₂O₂; Fenton;. Foto-Fenton.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Padrões de ocorrências de grupos farmacêuticos analisados a nível regional.....	21
Figura 02 - Esquema de rotas de fármacos em diferentes ambientes aquáticos e suas interconexões.	22
Figura 03 - Estrutura molecular do paracetamol.....	23
Figura 04 - Espectro eletromagnético da radiação ultravioleta.	26
Figura 05 - Representação simplificada do sistema fotocatalítico.	33
Figura 06 - Planejamento composto central de face centrada no sistema de coordenadas definidas pelos eixos x_i ($k = 3$ e $\alpha = 1$).	36
Figura 07 - Sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i> L.) do tipo alface crespa verde.	42
Figura 08 - Varredura da solução de 10 mg.L^{-1} de paracetamol.	44
Figura 09 - Curva analítica para determinação do paracetamol.	45
Figura 10 - Degradação do paracetamol por fotólise direta utilizando radiação UV-C.	46
Figura 11 - Diagrama de Pareto para a degradação de paracetamol via UV/ H_2O_2 com 95% de confiança.	48
Figura 12 - Valores Preditos versus Valores Observados de degradação do paracetamol.....	51
Figura 13 - Comparação entre peroxidação foto-assistida (UV/ H_2O_2), peroxidação (H_2O_2) e irradiação (Fotólise) para a degradação do paracetamol em 60 minutos. ..	52
Figura 14 - Degradação do paracetamol utilizando diferentes fontes de radiação nas condições otimizadas do sistema UV/ H_2O_2	53
Figura 15 - Diagrama de Pareto para a degradação de paracetamol via foto-Fenton com 95% de confiança.	56
Figura 16 - Degradação de paracetamol com 50 mg.L^{-1} de H_2O_2 inicial em diferentes concentrações iniciais de Fe^{2+}	58
Figura 17 – Processos foto-Fenton e Fenton na degradação de paracetamol em condições otimizadas.	59
Figura 18 - Decomposição do peróxido de hidrogênio para os sistemas UV/ H_2O_2 e foto-Fenton.	61

Figura 19 - Visualização da decomposição de peróxido de hidrogênio no tempo através da coloração das soluções com cátion peroxovanádio: (a) UV/H ₂ O ₂ e (b) foto-Fenton.	61
Figura 20 - Modelos cinéticos ajustados: (a) modelo de primeira ordem, (b) modelo de segunda ordem e (c) modelo de Chan e Chu (2003).	63
Figura 21 - Remoção de DQO nos tratamentos otimizados de UV/H ₂ O ₂ e foto-Fenton após 60 minutos.	66
Figura 22 - Registro Fotográfico dos crescimentos das mudas com as soluções testes: (a) efluente antes do tratamento, (b) efluente pós tratamento UV/H ₂ O ₂ e (c) efluente pós tratamento foto-Fenton.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Ocorrência de paracetamol em matrizes aquáticas no Brasil.	24
Tabela 02 - Variáveis codificadas e reais do planejamento composto central de face centrada para sistema UV/H ₂ O ₂	36
Tabela 03 - Dados sobre a radiação solar no momento do ensaio.	38
Tabela 04 - Variáveis codificadas e reais do planejamento fatorial para sistema foto-Fenton.	38
Tabela 05 - Condições e resultados do planejamento composto central de face centrada para o processo UV/H ₂ O ₂	47
Tabela 06 - ANOVA e Teste F do modelo gerado pelo planejamento composto central de face centrada.	50
Tabela 07 - Condições e resultados do planejamento fatorial completo 2 ³ ara o sistema foto-Fenton.	55
Tabela 08 - Concentração de peróxido de hidrogênio residual após 60 minutos de reação.	58
Tabela 09 - Sistemas UV/H ₂ O ₂ , fotólise, foto-Fenton e Fenton avaliados e as respectivas porcentagens de degradação do paracetamo e constantes cinéticas com seus coeficientes de correlação (R ²) após os ajustes.	64
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo Chan e Chu (2003) para os sistemas UV/H ₂ O ₂ , fotólise, foto-Fenton e Fenton e os respectivos coeficientes de correlação (R ²).	65
Tabela 11 - Germinação absoluta (GR) das soluções teste.	67

LISTA DE QUADROS

Quadro 01 - Grupos de contaminantes emergentes e seus respectivos exemplos. .18

Quadro 02 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.26

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO GERAL	15
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	OS CONTAMINANTES EMERGENTES	16
3.2	FÁRMACOS COMO CONTAMINANTES EMERGENTES	20
3.2.1	Rotas de entrada de fármacos para o Meio Ambiente	21
3.3	PARACETAMOL	23
3.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	25
3.4.1	Sistema de radiação ultravioleta (fotólise)	26
3.4.2	Sistema UV/H ₂ O ₂	27
3.4.3	Sistema Fenton e foto-Fenton	28
3.5	PLANEJAMENTO FATORIAL	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	REAGENTES E SOLUÇÕES	32
4.2	EQUIPAMENTOS	32
4.3	PREPARAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO DE PARACETAMOL	33
4.4	DETERMINAÇÃO DO PARACETAMOL	34
4.5	ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL	34
4.5.1	Fotólise	35
4.5.2	Sistema UV/H ₂ O ₂	35
4.5.3	Sistema foto-Fenton	38
4.6	ESTUDO CINÉTICO	39
4.7	DETERMINAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	40
4.8	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	41
4.9	TOXICIDADE	42

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	CURVA ANALÍTICA	44
5.2	DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL VIA FOTÓLISE	45
5.3	DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL VIA UV/H ₂ O ₂	47
5.3.1	Otimização das condições experimentais do sistema UV/H ₂ O ₂	47
5.3.2	Comparação entre UV/H ₂ O ₂ , peroxidação e fotólise	52
5.3.3	Avaliação da fonte de radiação	53
5.4	DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL VIA FOTO-FENTON E FENTON.....	54
5.4.1	Otimização das condições experimentais do sistema foto-Fenton ..	54
5.4.2	Avaliação do efeito da concentração inicial de Fe ²⁺	57
5.4.3	Comparação entre os processos foto-Fenton e Fenton.....	59
5.4.4	- Decomposição do H ₂ O ₂ nos processos UV/H ₂ O ₂ e foto-Fenton	60
5.5	ESTUDO CINÉTICO	62
5.6	REMOÇÃO DA DQO NOS TRATAMENTOS UV/H ₂ O ₂ E FOTO-FENTON ..	66
5.7	TOXICIDADE	67
6	CONCLUSÃO.....	69
	REFERÊNCIAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

É indiscutível que a água é um recurso essencial para subsistência dos seres vivos e ecossistemas. Apesar da água ser muito abundante no planeta, os recursos aquáticos são constituídos principalmente por matrizes aquáticas que não são diretamente utilizáveis pelos seres humanos, como as águas dos oceanos e mares (97,2% da massa total de água do planeta) e geleiras (2,15%) (OTURAN; AARON, 2014).

A disponibilidade de água propícia para o consumo humano vem sendo ameaçada devido à contaminação dos corpos hídricos. A descoberta de um novo grupo de contaminantes torna-se uma das tendências ou desafios globais que irão afetar o setor da água nas próximas décadas. Esses novos contaminantes são conhecidos como “contaminantes emergentes”, constituídos principalmente por substâncias encontradas em produtos de uso cotidiano em larga escala, como fármacos e produtos de cuidados pessoais (PETROVIĆ; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003).

Nas últimas décadas, os contaminantes emergentes tornaram-se foco da comunidade científica mundial, dessa forma, uma vasta gama desses poluentes estão sendo detectados em matrizes aquáticas. Mesmo sendo encontrados em concentrações muito baixas, a exposição crônica de organismos a esses contaminantes é cada vez mais preocupante. Como não são contaminantes regulamentados pela legislação, torna-se fundamental a evolução dos conhecimentos científicos acerca de toxicidade em diferentes organismos, potencial de bioacumulação, transporte e destino em diferentes compartimentos ambientais, suas taxas de transformação e remoção, além de detectá-los e quantificá-los no ambiente para realizar-se um controle adequado desses novos poluentes (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Graças aos avanços nas pesquisas de química analítica e ambiental, com o desenvolvimento de métodos novos e mais sensíveis de análise, já é possível o uso de técnicas de extração e detecção para a realização de análises simultâneas de diversos compostos em uma variedade de amostras (RICHARDSON; KIMURA, 2020). Entretanto, ao passo que, a comunidade científica desenvolve mecanismos de

definição e controle de novos poluentes ambientais, novas substâncias químicas são produzidas ano após ano, cuja a potencialidade de contaminação só poderá ser definida no futuro.

Embora a humanidade consuma medicamentos há um longo tempo, apenas nas últimas décadas a presença de fármacos vem sendo reportada em amostras ambientais. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), no Brasil, foram vendidos mais 357 bilhões de unidades entre caixas e frascos de medicamentos industrializados só em 2020. Além dos industrializados, há também uma enorme quantidade de medicamentos vendidos através de farmácias de manipulação (BRASIL, 2021). Diante deste cenário, os princípios ativos de medicamentos são lançados constantemente em grandes quantidades no meio ambiente.

Os tratamentos de águas residuais baseia-se em vários processos físicos, químicos, biológicos e mecânicos, como filtração, floculação e esterilização, por exemplo. Esses tratamentos não conseguem remover de forma efetiva algumas substâncias, principalmente os compostos orgânicos biorecalcitrantes e os de alta solubilidade (MALATO *et al.*, 2002; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Com o crescimento populacional desordenado nas áreas urbanas, somado à falta de investimento em novas tecnologias e precariedade dos serviços de saneamento, o esgoto doméstico, seja ele bruto ou tratado, vem sendo uma das principais vias de entradas de inúmeros contaminantes emergentes em diversos compartimentos ambientais (SODRÉ, 2012). Em razão disso, além de ter-se uma legislação pertinente a contaminantes emergentes, é importante propor mecanismos de tratamento de água, de forma a garantir uma qualidade da água ideal e sem efeitos à saúde humana e ao meio ambiente.

2 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a degradação de paracetamol em efluente sintético através de processos oxidativos avançados homogêneos. Os processos aplicados envolvem os processos de oxidação avançada por fotólise, UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar as condições de trabalho através da aplicação de planejamento fatorial central para o sistema UV/H₂O₂ e avaliar a fonte de radiação ultravioleta.
- Otimizar as condições de trabalho através de planejamento fatorial completo para o sistema foto-Fenton e realizar a comparação com o sistema Fenton.
- Realizar o estudo cinético da degradação do paracetamol para os processos de fotólise, UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton.
- Determinar a remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) após tratamentos UV/H₂O₂ e foto-Fenton.
- Analisar a toxicidade do efluente sintético de paracetamol sem tratamento versus tratamentos UV/H₂O₂ e foto-Fenton.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 OS CONTAMINANTES EMERGENTES

O termo “contaminante” diz respeito a qualquer substância que se encontra em um ambiente ao qual não pertence, podendo causar danos ao ecossistema desse ambiente. Quando se busca definições para “contaminantes emergentes”, também conhecidos como “poluentes emergentes”, pode-se encontrar diferentes definições na literatura (BATTISTIN, 2019). De acordo com Farré e colaboradores (2008), poluentes emergentes são definidos como compostos que não estão presentes nas regulamentações de qualidade de água, e que podem ser ameaças em potencial aos ecossistemas ambientais e à saúde e segurança humanas. Por outro lado, Sauvé e Desrosiers (2014) definem contaminantes emergentes como produtos químicos ou outros materiais que podem ser sintéticos ou de ocorrência natural, que já foram descobertos ou são suspeitos de estarem inseridos nos compartimentos ambientais, cuja a toxicidade ou persistência no ambiente podem acarretar em alterações no metabolismo de um ser vivo. A *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) definiu contaminante emergente como um produto químico ou material caracterizado por uma ameaça percebida, potencial ou real à saúde humana ou ao meio ambiente, ou pela falta de padrões de saúde publicados.

Segundo Daughton (2005), a denominação “emergente” pode gerar uma certa confusão pelas suas várias perspectivas diferentes. Ao pé da letra, os poluentes que são verdadeiramente “emergentes”, são aqueles que recentemente foram introduzidos no meio ambiente pelo motivo de serem compostos novos no comércio. O termo “emergente” também pode se referir a um composto que há muito tempo encontra-se presente no meio ambiente, mas que a presença e significância só agora são elucidadas. Ainda pode referir-se a um poluente convencional que já encontra-se na legislação, mas que ganhou nova notoriedade em decorrência de novos aspectos acerca de sua ocorrência, destino ou efeitos.

Apesar das várias definições que podem ser atribuídas aos contaminantes emergentes, pode-se dizer que existe um consenso geral de que esses contaminantes são de grande preocupação para a saúde pública, principalmente em relação a

intoxicação crônica decorrente da exposição prolongada à baixas concentrações. Como esses compostos são encontrados em concentrações na faixa de nanograma (ng) a micrograma (μg) por litro, torna-se bastante complexo realizar uma análise de avaliação de risco, seja referindo-se à preservação da vida aquática, dessedentação de animais, recreação ou saúde humana (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; SAUVÉ; DESROSIERS, 2014).

Os contaminantes emergentes podem ser tanto de origem antrópica, resultante da ação humana, como efluentes domésticos, industriais, hospitalares e das atividades agropecuárias, quanto de ocorrência natural (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Há uma enorme diversidade de compostos que são considerados poluentes emergentes, incluindo, aditivos industriais e de gasolina, retardadores de chama, hormônios e esteroides, surfactantes, produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal, pesticidas, drogas de abuso, cianotoxinas, micotoxinas, compostos polifluoretados, nanopartículas e subprodutos de desinfecção de piscina, bem como os produtos das transformações resultantes dos compostos citados (FARRÉ *et al.*, 2008; SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). No Quadro 01, estão apresentados alguns grupos de contaminantes emergentes e seus respectivos exemplos.

Quadro 01 - Grupos de contaminantes emergentes e seus respectivos exemplos.

Grupo	Exemplos
Pesticidas	Atrazina, metaldeído
Produtos farmacêuticos	
Antibióticos veterinários e humanos	Ciprofloxacina, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol, tetraciclina
Outras drogas de prescrição	Codeína, salbutamol, carbamazepina
Drogas sem prescrição	Acetaminofeno (paracetamol), ibuprofeno, ácido salicílico
Meios de contraste de Raio-X	Iopromida, iopamidol
Compostos <i>Lifestyle</i>	Cafeína, nicotina e cotinina, adoçantes (acesulfame, sacarina, ciclamato e sucralose)
Produtos de cuidados pessoais	
Cosméticos	Parabenos, microplásticos,
Repelentes	N,N-Dietil-m-toluamida
Agentes bactericidas e antifúngicos	Triclosan
Almíscares policíclicos	Tonalide, galaxolide
Filtros UV / Protetor solar	Benzofenonas, metoxicinamatos
Aditivos e subprodutos industriais	1,4-dioxano, benzotriazoles (BZTs), dioxinas
Aditivos alimentares	Citrato de trietilo, hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), cânfora, 1,8-cineol (eucaliptol), terpineol
Subprodutos do tratamento de água	N-nitrosodimetilamina (NDMA), poliacrilamida, epicloridrina
Retardantes de chama	Tris (2-cloroetil) fosfato (TCEP), cloroalcanos C10-C13 (SCCPs), hexabromociclododecano (HBCDs)
Hormônios e esteroides	Dietilestilbestrol, estradiol, estriol, estrona, oxandrolona
Drogas de abuso	Cocaína, metanfetamina
Nanopartículas	Nanotubos de carbono, fulerenos, óxidos metálicos

Fonte: FARRÉ *et al.* (2008); SAUVÉ e DESROSIERS (2014); STUART *et al.* (2012).

Vale ressaltar que há compostos que já encontram-se regulamentados nos limites de água potável, entretanto, os metabólitos decorrente da decomposição ou degradação desses compostos podem ser considerados contaminantes emergentes, como as dioxinas, moléculas produzidas a partir da degradação de outros micropoluentes. Outro exemplo é o composto carcinógeno NDMA que pode ser gerado durante a cloração no tratamento de águas residuais (STUART *et al.*, 2012).

Existe uma classe de contaminantes emergentes que requer uma maior atenção por conta do seu potencial nocivo, esses contaminantes são conhecidos como “desreguladores endócrinos”. Essas substâncias são capazes de afetar o sistema endócrino, e podem pertencer a diversos grupos de contaminantes, como pesticidas, plastificantes, fármacos etc. Os efeitos à exposição de desreguladores endócrinos podem ser diversos, no ambiente aquático, podem afetar a reprodução, a fertilidade e a própria sobrevivência dos animais. Enquanto na saúde humana podem desregular a produção hormonal, fertilidade e reprodução, afetar os sistemas imunológico e neurológico, e acarretar no desenvolvimento de câncer (BILA; DEZOTTI, 2007).

No Brasil, as pesquisas concernentes aos contaminantes emergentes iniciaram-se na década de noventa. Stumpf e colaboradores (1997) determinaram a presença de 60 pesticidas na Lagoa de Juturnaíba em Grandes Lagos (RJ), e subprodutos do processo de desinfecção do tratamento de água da região na mesma lagoa. Já no trabalho realizado por Lanchote e colaboradores (2000), detectou-se pesticidas da classe das triazinas no Córrego Espreado em Ribeirão Preto (SP). Desde então, vários pesquisadores estudam a presença e as consequências de contaminantes emergentes principalmente em matrizes aquáticas, como águas residuais, águas superficiais e subterrâneas, e águas tratadas para consumo da população (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

3.2 FÁRMACOS COMO CONTAMINANTES EMERGENTES

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) define o medicamento como um “produto farmacêutico, tecnicamente obtido ou elaborado, com finalidade profilática, curativa, paliativa ou para fins de diagnóstico”, sendo a forma farmacêutica terminada que contém o fármaco, podendo ser um produto sólido ou líquido (BRASIL, 2007). Os produtos farmacêuticos incluem todas as drogas consumidas com ou sem prescrição médica, de uso humano ou veterinário e suplementos alimentares (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

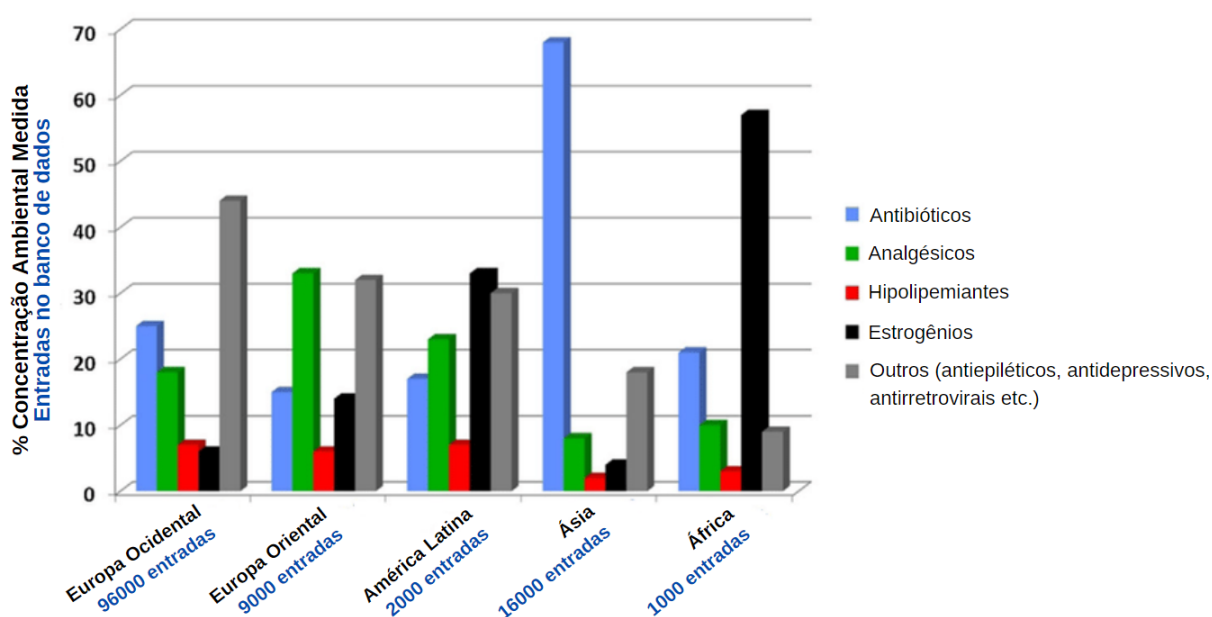
Os fármacos e seus metabólitos são um dos grupos de contaminantes emergentes mais estudados a nível mundial, sendo o segundo mais estudado no Brasil (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Uma das justificativas por essa atenção especial dada aos fármacos, é que essas substâncias já são desenvolvidas com a intenção de desempenhar um efeito biológico. Além disso, muitos são lipofílicos e persistentes para evitar que a substância sofra inativação antes do efeito esperado no organismo. Dessa forma, os fármacos podem possuir propriedades físico-químicas necessárias para provocar a bioacumulação desses contaminantes e efeitos nos ecossistemas aquáticos e terrestres (HALLING-SØRENSEN *et al.*, 1998).

No decorrer das últimas décadas notou-se um aumento significativo no consumo de medicamentos pela população mundial. Com o mercado de produtos farmacêuticos em expansão, há um aumento na quantidade e na variedade de novos princípios ativos disponíveis, acarretando em novos possíveis contaminantes emergentes com potencialidade danosa desconhecida (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Os principais grupos de fármacos comumente encontrados em matrizes aquáticas são antibióticos, analgésicos, antitérmicos, estrogênios, hipolipemiantes, antiepilépticos antipsicóticos, antirretrovirais e análogos de insulina (AUS DER BEEK *et al.*, 2016). Os analgésicos e antitérmicos estão entre os de maior consumo no Brasil, principalmente os vendidos sem prescrição médica (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). A Figura 01 mostra a ocorrência de alguns grupos de fármacos por localidade continental com base no banco dados *Web of Science* and *Science Direct*, é interessante notar que a presença desses contaminantes emergentes nos

compartimentos ambientais é um reflexo da cultura de uso de medicamentos de cada localidade.

Figura 01 - Padrões de ocorrências de grupos farmacêuticos analisados a nível regional.



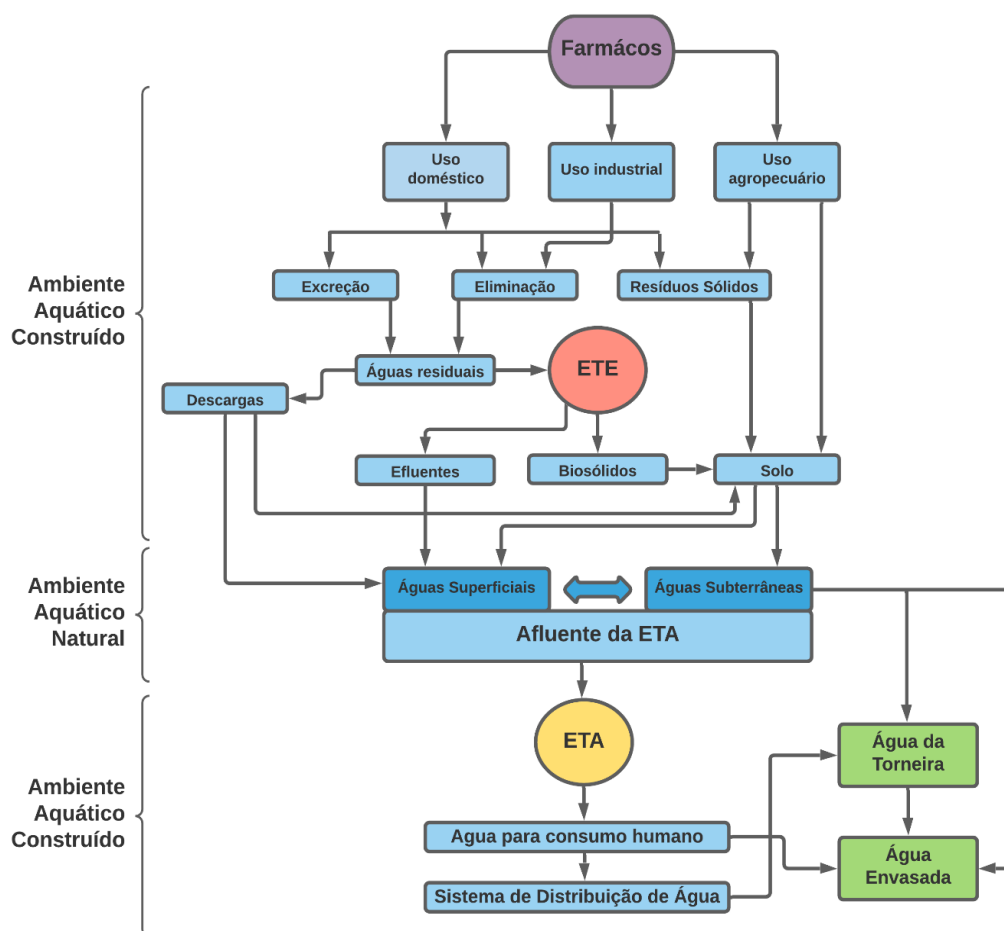
Fonte: Adaptado de AUS DER BEEK *et al.* (2016).

3.2.1 Rotas de entrada de fármacos para o Meio Ambiente

Os fármacos são continuamente introduzidos na natureza através de diferentes rotas, pode-se citar como as principais: as instalações de produção farmacêutica, uso agropecuário, águas residuais municipais e, por extensão, as águas residuais hospitalares também contribuem às cargas totais (PHILLIPS *et al.*, 2010; TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004). Independente da área geográfica, as águas residuais urbanas são uma das principais rotas de entrada de fármacos para o meio ambiente, diferindo apenas no tipo, quantidade e abundância relativa de diferentes fármacos (GAFFNEY *et al.*, 2016).

As principais vias de administração de produtos farmacêuticos são enteral (por exemplo, oral), parenteral (por exemplo, injeção), tópica (por exemplo, superfície da pele) e inalação. Nesse contexto, as pessoas em suas residências estão continuamente excretando produtos farmacêuticos, principalmente de vias enteral e parenteral, que são ou não, metabolizados durante o curso normal do tratamento. Além disso, os aplicados por via tópica podem não ser completamente absorvidos e os resíduos na superfície da pele acabam sendo lavados durante o banho (DEO; HALDEN, 2013; TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004). A Figura 02 mostra como o ambiente aquático construído pelo ser humano, sistemas de esgoto e distribuição de água potável, está conectado com os compartimentos aquáticos naturais, incluindo águas superficiais (rios, lagos, oceanos e aquíferos) e subterrâneas (DEO; HALDEN, 2013).

Figura 02 - Esquema de rotas de fármacos em diferentes ambientes aquáticos e suas interconexões.



Fonte: Adaptado de DEO E HALDEN (2013).

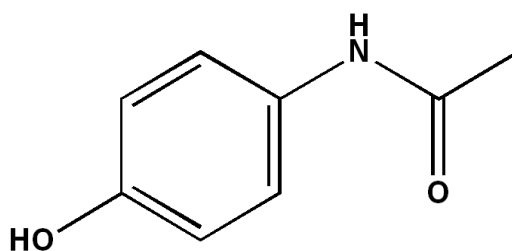
A liberação de fármacos para os compartimentos ambientais pode se dar também pelo descarte incorreto. De acordo com dados da ANVISA (BRASIL, 2011), o descarte de medicamentos em desuso (vencidos ou sobras) é realizado por grande parte da população através do lixo comum e redes de esgoto. Entretanto, a quantidade de compostos farmacêuticos lançados no meio ambiente dessa forma é relativamente pequena quando comparada à de lançados por uso direto do paciente (CUNNINGHAM *et al.*, 2006). Descargas pontuais de fábricas de produtos farmacêuticos podem elevar, localmente, os níveis de concentrações de fármacos em matrizes aquáticas próximas (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004).

Já os medicamentos de uso veterinário, como antibióticos e anti-inflamatórios, são rotas para o meio ambiente através dos resíduos gerados nas atividades pecuária, aquicultura e avicultura, que podendo atingir águas subterrâneas e superficiais (HU; ZHOU; LUO, 2010; TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004).

3.3 PARACETAMOL

O paracetamol, também conhecido como N-acetil-aminofenol ou acetaminofeno, mostrado na Figura 03, é o analgésico e antipirético de primeira linha mais consumido no mundo. Pode ser encontrado sozinho ou associado a outros princípios ativos (por exemplo, antigripais), sendo utilizado no tratamento de processos inflamatórios dolorosos e dores crônicas. Ele é bastante difundido na pediatria, pois pode substituir o ácido acetilsalicílico evitando a síndrome de Reye (BORGES *et al.*, 2018; ENNIS *et al.*, 2016; GUILOSKI, 2014).

Figura 03 - Estrutura molecular do paracetamol.



Fonte: Autoria própria.

É largamente utilizado por parte da população por ser um medicamento sem prescrição médica, podendo ser administrado por via oral, retal e intravenosa. A biodisponibilidade do paracetamol varia entre 60 a 95%, sendo metabolizado essencialmente no fígado, através das vias de metabolização glucuronidação e sulfatação. Uma pequena fração do paracetamol absorvido é eliminado na sua forma inalterada por via urinária, e cerca de 30 a 55% na forma de metabólitos (BORGES *et al.*, 2018; GUILOSKI, 2014).

O paracetamol é constantemente detectado em matrizes aquáticas, uma vez que a taxa de contaminação desse fármaco supera a taxa de remoção. Na Tabela 01 estão apresentados alguns exemplos de estudos que determinaram concentrações de PAR em diferentes ambientes aquáticos no Brasil.

Tabela 01 – Ocorrência de paracetamol em matrizes aquáticas no Brasil.

Localidade	Matriz	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Referência
Costa do Guarujá, SP	água superficial (mar)	< 1,40	Roveri <i>et al.</i> (2020)
Reservatório Billings, SP	água superficial (reservatório)	< 0,01	Almeida e Weber (2005)
Reservatório Lobo, SP	água superficial (reservatório)	< 0,13	Moço <i>et al.</i> (2019)
Rio Atibaia, SP	água superficial (rio)	< 0,28	Montagner e Jardim (2011)
Rio Beberibe, PE	água superficial (rio)	< 42,00	Veras <i>et al.</i> (2019)
Rio Monjolinho, SP	água superficial (rio)	< 30,42	Campanha <i>et al.</i> (2015)
Rio Vacacaí, RS	água superficial (rio)	< 9,90	Pivetta e Gastaldini (2019)
RS	água residual (efluente urbano)	< 13,64	Bisognin <i>et al.</i> (2021)

Fonte: Autoria própria.

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os primeiros estudos sobre processos oxidativos avançados (POAs) remontam ao final do século XIX, com a aplicação de O_3 como agente desinfetante. Entretanto, foi a partir de 1980 que os POAs começaram a ser alvo de interesse para aplicações ambientais, sendo bastante estudados até os dias atuais. Dentre as tecnologias empregadas no tratamento de água, os processos de oxidação avançada destacam-se por apresentarem uma baixa seletividade e uma alta eficiência na degradação de inúmeros contaminantes emergentes (TEXEIRA e JARDIM, 2004).

A depender do modo de ativação dessas reações, os POAs podem ser classificados em fotoquímicos ou térmicos (não fotoquímicos), sendo os fotoquímicos, onde há a utilização de radiação ultravioleta, o mais comumente estudado e empregado. Essa forma de tratamento vem sendo cada vez mais promissora por fornecer caminhos de mineralização completa desses novos contaminantes, transformando-os em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos ou ácidos orgânicos (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

De acordo com o número de fases envolvido, os POAs também podem ser classificados em processos homogêneos e heterogêneos. Nos sistemas heterogêneos, o meio reacional conta com a presença de catalisadores metálicos sólidos ativados por irradiação UV, ou algum processo eletroquímico. Já nos processos homogêneos, não há a presença de catalisadores na forma sólida, e a degradação do composto orgânico pode ocorrer por duas vias. A primeira é por irradiação de UV direta, conhecida como fotólise. E a segunda é utilizando substâncias oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3), para a geração de espécies químicas com alto potencial de oxidação, principalmente radicais hidroxila ($\cdot OH$). Com o objetivo de aumentar o potencial de oxidação e consequentemente a geração de radicais hidroxila, emprega-se aos sistemas homogêneos outros agentes químicos e físicos, como o íon Fe^{2+} e a radiação UV (MALATO *et al.*, 2002; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). No Quadro 02, há alguns exemplos de sistemas homogêneos e heterogêneos considerados sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

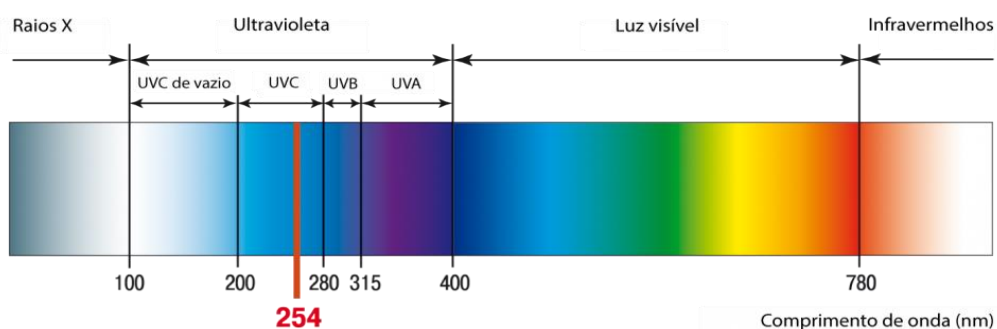
Quadro 02 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Sistemas Homogêneos	Com Irradiação
	O_3/UV UV/H_2O_2 Feixe de elétrons US (Ultrassom) H_2O_2/US $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (Foto-Fenton)
	Sem Irradiação
	O_3/H_2O_2 H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton)
Sistemas Heterogêneos	$TiO_2/O_2/UV$ $TiO_2/UV/H_2O_2$

Fonte: TEXEIRA e JARDIM (2004).

3.4.1 Sistema de radiação ultravioleta (Fotólise)

A fotólise é realizada através do fornecimento de energia ultravioleta (UV). A radiação UV encontra-se compreendida na faixa de 100 a 400 nm do espectro eletromagnético (Figura 04), e pode ser dividida em quatro tipos: UV-V (100 a 200 nm), UV-C (200 a 280 nm), UV-B (280 a 315 nm) e UV-A (315 a 400 nm).

Figura 04 - Espectro eletromagnético da radiação ultravioleta.

Fonte: UVC Smart Systems (2021).

A radiação UV-V corresponde a radiação ultravioleta de vácuo e é caracterizada por tratar-se de radiação de onda baixa, sendo fortemente absorvida pelo oxigênio atmosférico. A UV-C também é caracterizada por um comprimento de onda curto, ela é comumente utilizada para fins germicidas, sendo também utilizada na desinfecção e tratamento de águas e efluentes. Em relação a radiação UV-B, é uma radiação de onda média e que é fortemente absorvida pelo ozônio na estratosfera. A radiação UV-A ou luz negra, possuem ondas longas, e é responsável pela maior parte dos raios UV advindos da radiação solar que atingem à superfície terrestre (POLEZI, 2003).

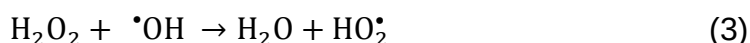
A análise da irradiação UV é um fator de extrema importância em processos fotomediados. Características de emissão e geometria da fonte de radiação são fatores decisivos para se obter um reator com fotoquímico eficiente (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

3.4.2 Sistema UV/H₂O₂

Nos sistemas UV/H₂O₂, ocorre a clivagem da molécula de H₂O₂ (Equação 1) através da irradiação UV. O peróxido de hidrogênio é fotolisado através da absorção de radiações UV em comprimentos de ondas que variam de 200 a 300 nm, acarretando na cisão homolítica da ligação O–O da molécula de H₂O₂, e levando à formação de radicais [•]OH. Vale ressaltar que, ao formar os radicais hidroxila, podem desencadear várias reações sucessivas e competitivas, incluindo a recombinação desses radicais, transformando-se em H₂O₂, conforme Equação 2 (OTURAN; AARON, 2014).



Segundo Fioreze *et al.* (2014), dentre as vantagens do sistema UV/H₂O₂, destacam-se solubilidade do H₂O₂ em água, estabilidade térmica, procedimentos de operações simples e inexistência de problemas de transferência de massa. Por outro lado, as desvantagens são que a taxa de oxidação química limita-se à taxa de formação de radicais hidroxila, e o H₂O₂ pode atuar como um “capturador” desses radicais (Equação 3).

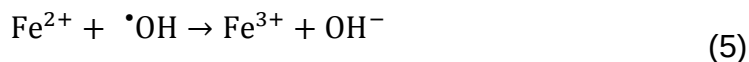
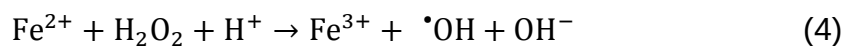


O tratamento UV/H₂O₂ em larga escala ainda não é bem estabelecido, porém, é possível encontrar tratamentos de águas residuais e potável através da aplicação do sistema UV/H₂O₂ (MIKLOS *et al.*, 2018).

3.4.3 Sistema Fenton e Foto-Fenton

A reação Fenton foi descoberta no final do século XIX, tendo sua aplicação bem estabelecida em tratamento de água e solo ao decorrer do século passado. Fenton (1894), em seu trabalho pioneiro, estudou detalhadamente a mistura de H₂O₂ e Fe²⁺, que ficou conhecida como reagente Fenton, na oxidação e degradação do ácido tartárico.

Estudos mais recentes demonstraram que a aplicação da reação clássica de Fenton pode ser eficiente na degradação de vários novos poluentes orgânicos (GAMA, 2012; NAPOLEÃO *et al.*, 2018; OTURAN; AARON, 2014). A reação Fenton consiste na geração de radicais hidroxila através da decomposição de H₂O₂ catalisada pelo íon Fe²⁺ em meio ácido (Equação 4). No processo Fenton, quando os radicais $\cdot\text{OH}$ são formados, o início de várias reações competitivas também podem ser observadas. Quando não houver substratos orgânicos no meio para o ataque do radical hidroxila, este por sua vez, irá oxidar uma segunda molécula de íon ferroso a íon férrico, conforme a Equação 5 (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).



No caso do sistema Foto-Fenton, o reagente Fenton é combinado com a radiação ultravioleta, que pode acarretar em uma maior eficiência na degradação de poluentes orgânicos, pois a fotólise de H_2O_2 irá promover a aceleração da geração de radicais hidroxila.

3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL

Os conceitos de planejamento e otimização experimental tornam-se cada vez mais importante para alunos de graduação e pós-graduação. Essa metodologia está sendo bastante difundida em diversos campos da pesquisa e indústria (BREITKREITZ; DE SOUZA; POPPI, 2014). O planejamento fatorial é uma das alternativas de otimização experimental mais empregadas na química, uma vez que, através dele pode-se identificar as variáveis mais significativas de um determinado sistema analítico (LATROUS EL ATRACHE *et al.*, 2013).

Por meio do planejamento fatorial, o pesquisador pode extrair o máximo de informação do seu sistema em estudo, fazendo um número mínimo de experimentos, acarretando em economia de tempo, de reagentes, dentre outras vantagens. A definição de alguns termos utilizados na aplicação de planejamento fatorial é importante para ter-se uma melhor compreensão de suas aplicações (BEZERRA *et al.*, 2008; BREITKREITZ; DE SOUZA; POPPI, 2014):

- Domínio experimental: é o campo experimental a ser investigado, ele é definido pelos limites mínimo e máximo das variáveis experimentais estudadas;
- Fatores ou variáveis independentes: são as variáveis experimentais que podem ser alteradas sem depender de outras, o número de fatores é representado pela letra k. Algumas variáveis independentes típicas de um planejamento

fatorial são concentração de reagentes, pH, temperatura, tempo de irradiação, taxa de fluxo, força de eluição, entre outras;

- Níveis: são os diferentes valores de uma variável independente nos quais os experimentos devem ser executados. Por exemplo, a variável pH pode ser investigada em dois níveis: 4 e 8 na otimização de um método espectrométrico;
- Pontos centrais: são pontos determinados através dos valores centrais entre os níveis, tem como objetivo estimar o erro puro do experimento, e geralmente são realizados com repetições;
- Pontos axiais: são pontos que não encontram-se dentro dos limites inferior e superior, e que são usados para determinar os coeficientes dos termos quadráticos. A distância α dos pontos axiais do centro do planejamento (pontos centrais), pode variar de 1 até $k^{1/2}$, quando $\alpha = 1$, os valores dos pontos axiais coincidem com os limites inferior e superior;
- Respostas ou variáveis dependentes: são os valores medidos através dos resultados dos experimentos. Alguns exemplos de respostas típicas em planejamentos fatoriais são o sinal do analito (absorbância, intensidade de emissão líquida e sinal elétrico), recuperação ou degradação de um analito, resolução entre picos cromatográficos, entre outros;
- Residual: é a diferença entre o resultado calculado através do modelo matemático e o experimental (resultados observados) para um determinado conjunto de condições. Um bom modelo matemático ajustado deve apresentar baixos valores residuais.

Há uma variedade de tipos de planejamento fatorial, a escolha de qual tipo de planejamento fatorial será melhor para o sistema alvo fica a cargo da análise do pesquisador. Para a execução de um planejamento fatorial eficiente, o mesmo deve seguir algumas etapas. Primeiramente, é importante identificar quais variáveis possuem maior influência nas respostas, para isso, pode-se utilizar planejamentos fracionários ou saturados. Em seguida, para quantificar a influência de cada fator na resposta, indica-se planejamentos fatoriais completos em dois níveis (2^k), o que permite a construção de modelos lineares. Entretanto, muitas vezes o modelo apresenta uma curvatura, sendo necessário a construção de modelos quadráticos.

Alguns exemplos de modelos quadráticos são: Fatorial em três níveis, Composto Central, Box-Benken e planejamento Doehlert. No Composto Central, são adicionados ao planejamento fatorial completo os pontos axiais (BREITKREITZ; DE SOUZA; POPPI, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

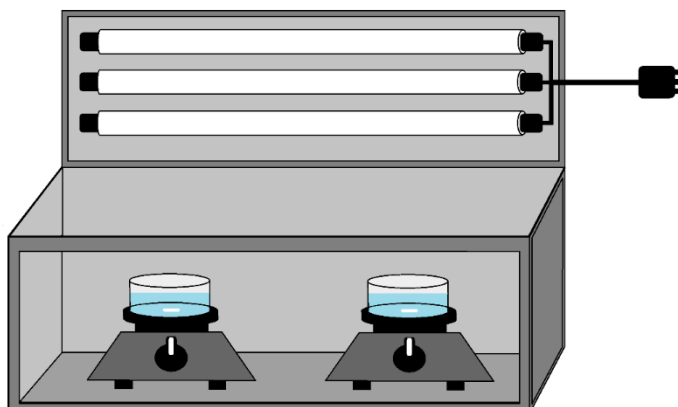
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Para o preparo do efluente sintético, o princípio ativo paracetamol foi gentilmente cedido pelo Laboratório de Farmacotécnica do Centro de Ciências da Saúde, na Universidade Federal da Paraíba (João Pessoa, PB). As reações envolvidas nos processos oxidativos avançados foram realizadas utilizando peróxido de hidrogênio 35% P.A. (H_2O_2 , NEON). Para o reagente Fenton, a fonte de íons ferrosos foi uma solução de sulfato de ferro II amoniacal hexahidratado P.A. ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NEON). Todos os demais reagentes químicos utilizados nos experimentos foram de grau analítico. Para alterar o pH dos meios reacionais, foram utilizadas solução de 0,1M de ácido clorídrico e solução de 0,1M de hidróxido de sódio.

4.2 EQUIPAMENTOS

Os experimentos foram realizados em batelada, utilizando-se tanques de 400 mL em um câmara de irradiação equipada com 3 lâmpadas de radiação UV-C (G-Light Ultravioleta UV-C, modelo FL T8, 20W) e dois agitadores magnéticos, operando à temperatura ambiente (20 °C) e pressão atmosférica (Figura 05). As dimensões da câmara são: 80 cm de comprimento, 45 cm de altura e 29,6 cm de largura. A altura da superfície do agitador para as lâmpadas é de 20,4 cm.

Figura 05 - Representação simplificada do sistema fotocatalítico.



Fonte: Autoria Própria.

Para as análises espectrofotométricas, utilizou-se um espectrofotômetro da marca UV-Visível da Agilent modelo 8453 acoplado a um computador com software integrado UV-Vis Chemstation, com uma cubeta de quartzo de 3 mL e um caminho óptico de 1 cm.

Para a análise e controle do pH, fez-se uso de um pHMetro Microprocessado (modelo AT-355, ALFAKIT) com um eletrodo da marca Sensoglass. O pHMetro era constantemente calibrado com soluções tampões de pH 4, 7 e 10.

4.3 PREPARAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO DE PARACETAMOL

Para a solução estoque de paracetamol, em uma balança analítica com precisão de cinco casas decimais, foi pesado 1 g do princípio ativo do fármaco paracetamol. Em seguida, transferiu-se para um balão de 1 L e aferiu-se com água destilada, dispondo ao final de uma solução de 1.000 mg.L^{-1} .

A partir da solução estoque, o efluente sintético utilizado nos testes fotocatalíticos foi preparado através de diluição com água destilada para uma concentração de 10 mg.L^{-1} .

4.4 DETERMINAÇÃO DO PARACETAMOL

Para avaliar a degradação do fármaco, a concentração do paracetamol foi determinada por espectrometria de absorção molar, através da construção de uma curva analítica.

Primeiramente, a solução de trabalho do paracetamol (10 mg.L^{-1}) foi submetida a uma varredura espectral entre 190 e 1.100 nm , a fim de determinar o comprimento de onda de absorção máxima do fármaco em estudo. Em seguida, uma solução de 20 mg.L^{-1} de paracetamol foi preparada a partir da solução estoque de 1.000 mg.L^{-1} . A partir da solução de 20 mg.L^{-1} , foram realizadas diluições para obtenção de soluções de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e $15,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de paracetamol. As soluções das diluições, juntamente com a solução de 20 mg.L^{-1} , foram levadas ao espectrofotômetro para a leitura de suas respectivas absorbâncias no comprimento de onda (λ) de 243 nm . Por fim, a curva analítica do paracetamol foi construída por meio de regressão linear.

4.5 ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL

Em todos os ensaios, o volume de efluente sintético utilizado foi de 250 mL . Com o auxílio de um agitador magnético, o sistema era mantido sob agitação durante o primeiro minuto da reação para homogeneização de todos os reagentes, após esse tempo, a agitação era cessada. Para estabilização da irradiação, as lâmpadas eram acionadas 5 minutos antes de iniciar os testes. Ressaltando que os valores de potência utilizados nesse trabalho referem-se à potência nominal de cada lâmpada. Alíquotas de 5 mL eram retiradas em tempos determinados com o auxílio de pipetas graduadas para determinação da concentração de paracetamol. Os resultados foram expressos em termos de porcentagem de degradação de paracetamol, calculada através da Equação 6:

$$\% \text{Degradação de PAR} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100\% \quad (6)$$

Em que, C_0 é a concentração inicial de paracetamol e C é a concentração de paracetamol em um tempo determinado de reação. Todos os ensaios, com exceção dos experimentos dos planejamentos fatoriais, foram realizados em duplicata.

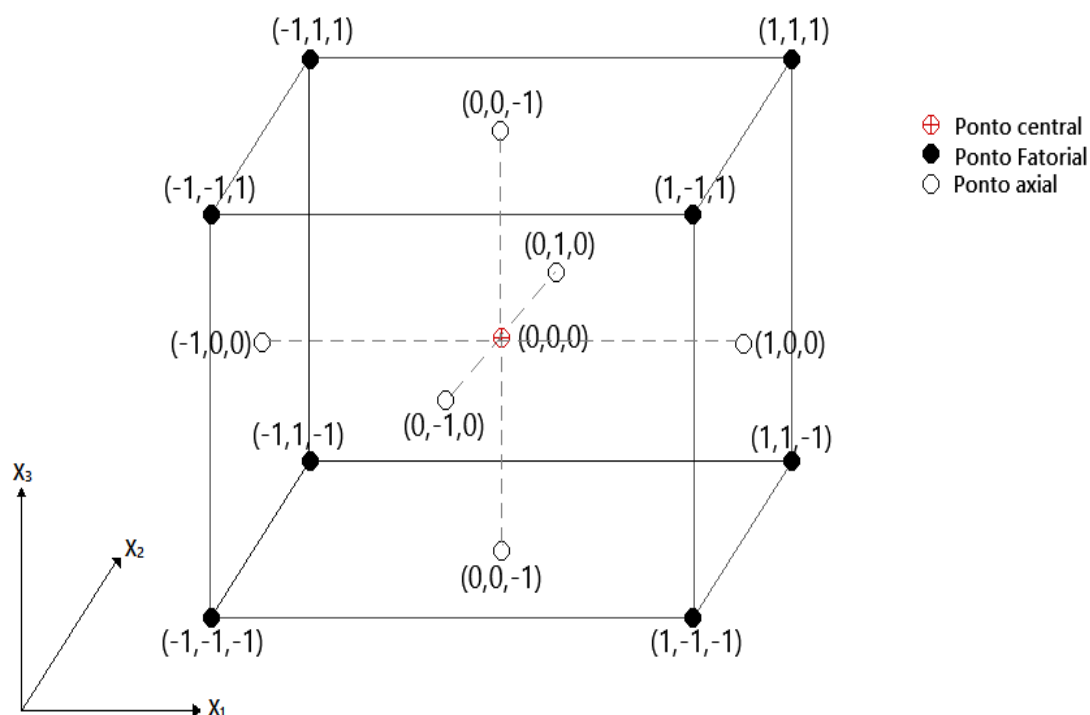
4.5.1 Fotólise

A fotólise direta foi realizada utilizando-se lâmpadas de radiação UV-C, com 60 W de potência. O efluente sintético foi irradiado por 240 minutos em pH natural (pH 5,8 - 6,0). Alíquotas do efluente foram retiradas em diferentes tempos para acompanhar a degradação do paracetamol.

4.5.2 Sistema UV/H₂O₂

Com o objetivo de obter-se uma maior eficiência na degradação do PAR, avaliou-se algumas variáveis que podem exercer efeitos significativos no processo UV/H₂O₂. Com base em testes preliminares e literatura, foi elaborado um planejamento fatorial em dois níveis com três fatores: concentração inicial de H₂O₂ (com nível inferior e nível superior de 10 e 50 mg.L⁻¹, respectivamente), pH (com nível inferior e nível superior de pH 4 e 10, respectivamente) e potência das lâmpadas (com nível inferior e nível superior de 20 e 60 W, respectivamente). Para a determinação dos termos quadráticos, foram adicionados 6 pontos axiais ao desenho fatorial. Em razão da limitação da faixa de potência das lâmpadas, a distância dos pontos axiais do ponto central foi de $\alpha = 1$, configurando-se um planejamento composto central de face centrada (Figura 06). Ainda foram feitas 4 repetições no ponto central para estimativa do erro puro, totalizando 18 experimentos.

Figura 06 - Planejamento composto central de face centrada no sistema de coordenadas definidas pelos eixos x_i ($k = 3$ e $\alpha = 1$).



Fonte: Autoria própria.

Os experimentos foram esquematizados aleatoriamente através da opção randomizada do software Statistica® 12, conforme a Tabela 02. A variável dependente ou de resposta foi a %Degradação de PAR. O tempo de reação determinado para todos os experimentos foi de 60 minutos.

Tabela 02 - Variáveis codificadas e reais do planejamento composto central de face centrada para sistema UV/H₂O₂.

Experimento	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X_1	X_2	X_3	[H ₂ O ₂] ₀ (mg.L ⁻¹)	pH	Potência (W)
1	0	1	0	30	10	40
2	1	1	-1	50	10	20

3	0	0	0	30	7	40
4	1	0	0	50	7	40
5	0	-1	0	30	4	40
6	0	0	1	30	7	60
7	1	-1	1	50	4	60
8	-1	-1	1	10	4	60
9	-1	-1	-1	10	4	20
10	0	0	-1	30	7	20
11	0	0	0	30	7	40
12	0	0	0	30	7	40
13	1	1	1	50	10	60
14	1	-1	-1	50	4	20
15	-1	1	-1	10	10	20
16	-1	1	1	10	10	60
17	0	0	0	30	7	40
18	-1	0	0	10	7	40

Fonte: Autoria própria.

Através do software Statistica® 12, foram obtidos o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis e a análise de variância (ANOVA) com um nível de 95% de confiança. O modelo gerado pelos coeficientes lineares e quadráticos foi analisado através da distribuição de *Fisher* (teste F), de acordo com a metodologia de Bezerra *et al.* (2008).

Com as condições otimizadas do sistema UV/H₂O₂, foram realizados os seguintes ensaios: peroxidação com irradiação UV-C (UV/H₂O₂), apenas peroxidação (H₂O₂) e apenas irradiação UV-C (fotólise). Também avaliou-se o efeito de fontes diferentes de radiação no processo otimizado. As lâmpadas de radiação UV-C foram substituídas por lâmpadas de radiação UV-A (Light Express UVA, modelo F20T10 BLB, 20W) e radiação solar (Tabela 03). Por falta de informações sobre a irradiação solar na cidade de João Pessoa (PB) na data da realização dos ensaios solares, adotou-se os dados obtidos na região mais próxima possível, no caso, Natal (RN). Para visualização dos resultados, foram construídos gráficos de C/C₀ de paracetamol em função do tempo.

Tabela 03 - Dados sobre a radiação solar no momento do ensaio.

Data	Horário	Temperatura (°C)	Radiação (KJ.mÅ ⁻²)
12/11/2021	11:00 a 12:00	28,3	1632,41

Fonte: INMET (2021).

4.5.3 Sistema foto-Fenton

Através dos resultados obtidos na otimização do sistema UV/H₂O₂, avaliou-se a aplicação do catalisador íon ferroso (Fe²⁺) ao sistema de reação, caracterizando-se como um sistema foto-Fenton. Com base em dados da literatura, uma das melhores razões mássicas de catalisador Fe²⁺ é de 5:1 (H₂O₂:Fe²⁺) (MACHADO; YOKOYAMA, 2020).

Com isso, foi realizado um planejamento fatorial completo em dois níveis com 3 fatores: concentração inicial de H₂O₂ (com nível inferior e nível superior de 10 e 50 mg.L⁻¹, respectivamente), concentração inicial de Fe²⁺ (com nível inferior e nível superior de 2 e 10 mg.L⁻¹, respectivamente) e tempo de reação (com nível inferior e nível superior de 10 e 60 minutos, respectivamente). Para o ponto central foram realizadas 4 réplicas, totalizando 12 experimentos. Os experimentos foram esquematizados aleatoriamente através da opção randomizada do software Statistica® 12 (Tabela 04).

Tabela 04 - Variáveis codificadas e reais do planejamento fatorial para sistema foto-Fenton.

Experimento	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	[H ₂ O ₂] ₀ (mg.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] ₀ (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)
1	-1	-1	1	10	2	60
2	-1	1	-1	10	10	10

3	1	-1	1	50	2	60
4	-1	1	1	10	10	60
5	1	1	-1	50	10	10
6	0	0	0	30	6	35
7	-1	-1	-1	10	2	10
8	1	-1	-1	50	2	10
9	1	1	1	50	10	60
10	0	0	0	30	6	35
11	0	0	0	30	6	35
12	0	0	0	30	6	35

Fonte: Autoria Própria.

Os experimentos foram realizados em pH 4 com a potência das lâmpadas UV-C em 60W. Os resultados obtidos nos experimentos foram analisados estatisticamente através do software Statistica® 12. O gráfico de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis, com um nível de confiança de 95%, foi gerado para determinação das melhores condições do planejamento.

Para a execução de uma análise minuciosa, foi analisado o efeito das concentrações iniciais de Fe^{2+} (2, 6 e 10 mg.L^{-1}) para uma concentração inicial de H_2O_2 de 50 mg.L^{-1} . Além disso, foi realizado um ensaio do tipo Fenton (sem irradiação) nas mesmas condições otimizadas do sistema foto-Fenton para uma análise comparativa. Para visualização dos resultados, além dos gráficos cinéticos de C/C_0 de paracetamol em função do tempo, também foi determinado o peróxido de hidrogênio residual ao final dos experimentos.

4.6 ESTUDO CINÉTICO

Realizou-se um estudo cinético para os sistemas de fotólise, UV/ H_2O_2 , foto-Fenton e Fenton. Foram avaliados os modelos lineares de primeira e segunda ordens

(Equações 7 e 8, respectivamente) e o proposto por Chan e Chu (2003) para reações do tipo Fenton a partir da degradação da atrazina (Equação 9).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_1 t \quad (7)$$

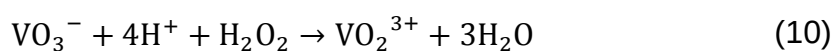
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (8)$$

$$\frac{t}{1 - \frac{C}{C_0}} = \rho + \sigma t \quad (9)$$

Sendo k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$) as constantes cinéticas de velocidade determinadas para os modelos de 1ª e 2ª ordens, respectivamente. E ρ (min) e σ (adimensional) as constantes características do modelo Chan e Chu (2003), que estão relacionadas com a velocidade inicial e a capacidade de oxidação da reação, respectivamente.

4.7 DETERMINAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A concentração de peróxido de hidrogênio foi determinada por espectrofotometria através do método proposto por Nogueira *et al.* (2005). O método consiste na reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido, conforme a Equação 10, que resulta na formação do cátion peroxovanádio (VO_2^{3+}). A solução com cátion peroxovanádio adquire uma coloração vermelho-laranja que absorve fortemente em 450 nm aproximadamente.



A coloração resultante foi analisada no espectrofotômetro. Para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio, uma curva analítica foi elaborada com soluções de concentração conhecida de peróxido de hidrogênio na faixa de 2,5 a 60 mg.L⁻¹.

4.8 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi realizada de acordo com o método titulométrico 5220C (APHA, 1995), que baseia-se no processo de digestão em tubo fechado seguido da titulação com sulfato ferroso amoniacal. A medida de DQO consiste na quantidade de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) remanescente após a oxidação da matéria orgânica presente na solução da amostra. A reação ocorre em condições de acidez controlada (H₂SO₄) e com a ação do catalisador sulfato de prata (Ag₂SO₄) em temperatura de 150 °C por 120 minutos. Após a digestão, adiciona-se a solução indicadora de ferroína à amostra e titula-se com sulfato ferroso amoniacal. Com os dados de volume obtidos na titulação e através da Equação 11, pode-se determinar os valores de DQO em termos de miligramas de oxigênio consumidos por litro (mgO₂.L⁻¹).

$$DQO (mgO_2.L^{-1}) = \frac{VPB - VPA}{VP} \times 100 \quad (11)$$

Em que, VPB, VPA e VP são os volumes (mL) da solução de sulfato ferroso amoniacal gastos na titulação da prova em branco (água destilada), da prova que contém a amostra e da prova padrão, respectivamente.

O peróxido de hidrogênio é um interferente na análise de DQO, por se tratar de um agente redutor. Por essa razão, se faz necessário corrigir a interferência para obter-se resultados de DQO mais exatos. Kang *et al.* (1999), ao estudarem a correção do interferente H₂O₂ no teste padrão da DQO, propuseram a Equação 12, que é

aplicada para a correção no valor da DQO através da determinação da concentração de H_2O_2 residual.

$$DQO (mgO_2.L^{-1}) = DQO_m - f[H_2O_2]_{res} \quad (12)$$

Em que, DQO_m é a DQO medida sem correção, $[H_2O_2]_{res}$ é a concentração de peróxido de hidrogênio residual em $mg.L^{-1}$, e f é o fator de correção que pode ser considerado 0,4706 para concentrações de peróxido de hidrogênio residual menores do que $200 mg.L^{-1}$.

4.9 TOXICIDADE

Para o ensaio de toxicidade, foi utilizado como organismo teste sementes de alface (*Lactuca sativa* L.), adquiridas em estabelecimento comercial. A variedade de alface utilizada foi alface crespa verde do fornecedor Feltrin Sementes® (Figura 07).

Figura 07- Sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) do tipo alface crespa verde.



Fonte: Autoria própria.

O ensaio foi realizado através de uma adaptação da metodologia descrita por Sobrero e Ronco (2004). A metodologia de Sobrero e Ronco (2004) analisa a toxicidade aguda, avaliando os efeitos toxicológicos de substâncias sobre o processo de germinação das sementes e o desenvolvimento das mudas durante os primeiros dias de crescimento.

Nos bioensaios de toxicidade, foram utilizadas placas de Petri com diâmetro interno de 6 cm e papel de filtro como meio suporte, em que foram colocadas 10 sementes de forma espaçada e 2,5 mL da solução teste. Foram realizados testes para o efluente sintético sem tratamento e com os tratamentos UV/H₂O₂ e foto-Fenton. Uma solução de ácido bórico 3% (m/m) foi utilizada como controle positivo para os testes de sensibilidade.

Para evitar a perda de umidade, as placas contendo as sementes em contato com as soluções testes foram vedadas com parafilme. Em seguida, foram levadas à incubadora com temperatura de 25 °C ± 0,5, na ausência de luz, por um período de 5 dias. Após o tempo de incubação, realizou-se a contabilização das sementes germinadas. Os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados foram expressos em termos de germinação absoluta (GR), Equação 13, e qualitativamente através de registro fotográfico.

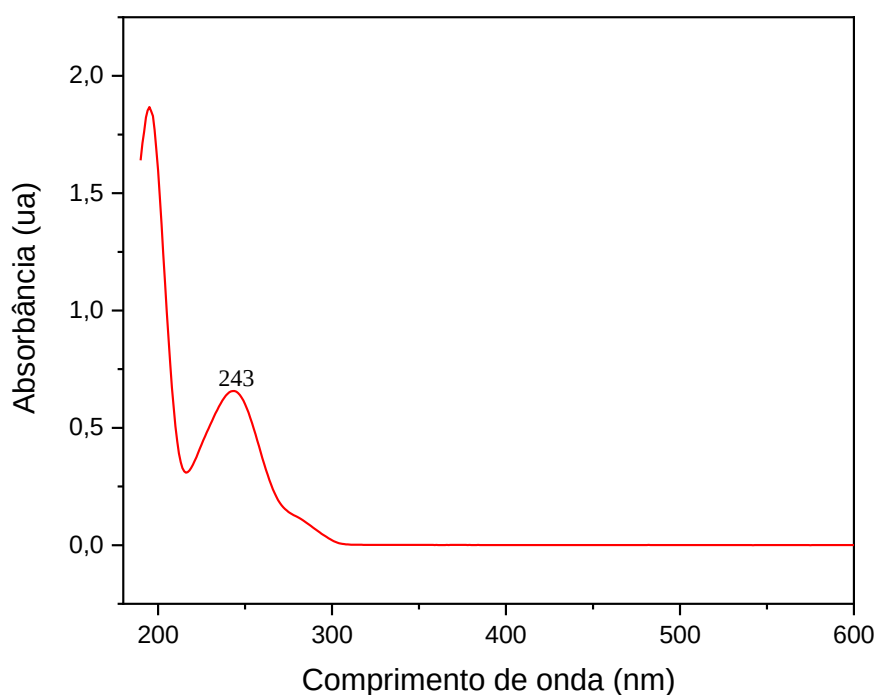
$$GR = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de sementes que germinaram}}{\text{n}^{\circ} \text{ de sementes totais}} \times 100\% \quad (13)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CURVA ANALÍTICA

O resultado da varredura realizada para a solução de 10mg.L^{-1} de paracetamol está apresentado na Figura 08.

Figura 08 - Varredura da solução de 10 mg.L^{-1} de paracetamol.

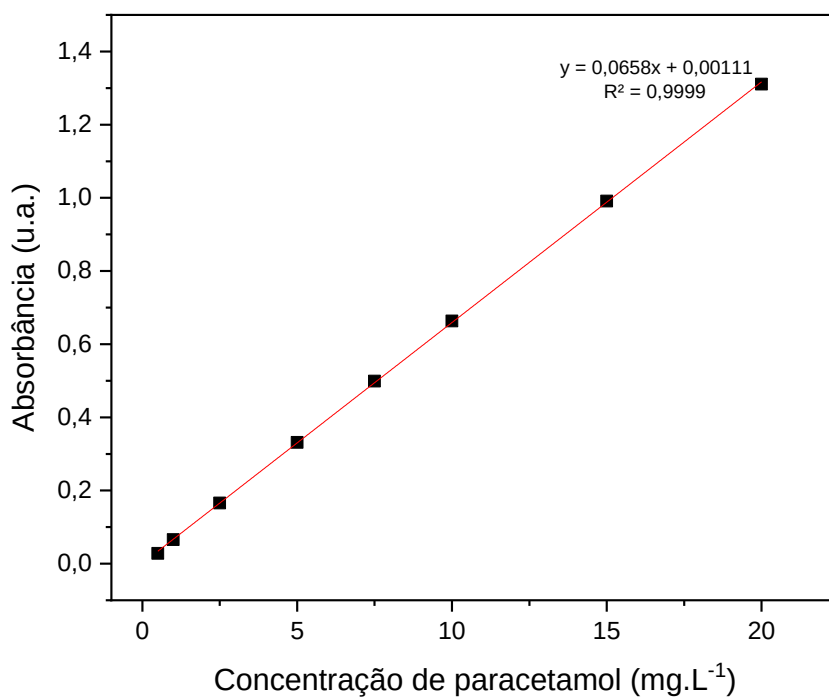


Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 08 identifica-se dois picos, um em 243 nm e outro em 195 nm. Segundo Do Nascimento *et al.* (2020), o comprimento de onda de 243 nm é atribuído às transições $\pi-\pi^*$ do grupo carbonil, e o de 195 nm às transições $\pi-\pi^*$ do anel aromático. No presente trabalho, para acompanhar a degradação do paracetamol no espectrofotômetro, foi adotado o comprimento de onda de 243 nm.

Após a varredura, analisou-se as soluções de diferentes diluições (Seção 4.4) no comprimento de onda de 243 nm. No próprio software do computador acoplado ao espectrofotômetro, foi obtida a curva analítica através de regressão linear com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9999 (Figura 09).

Figura 09 - Curva analítica para determinação do paracetamol.

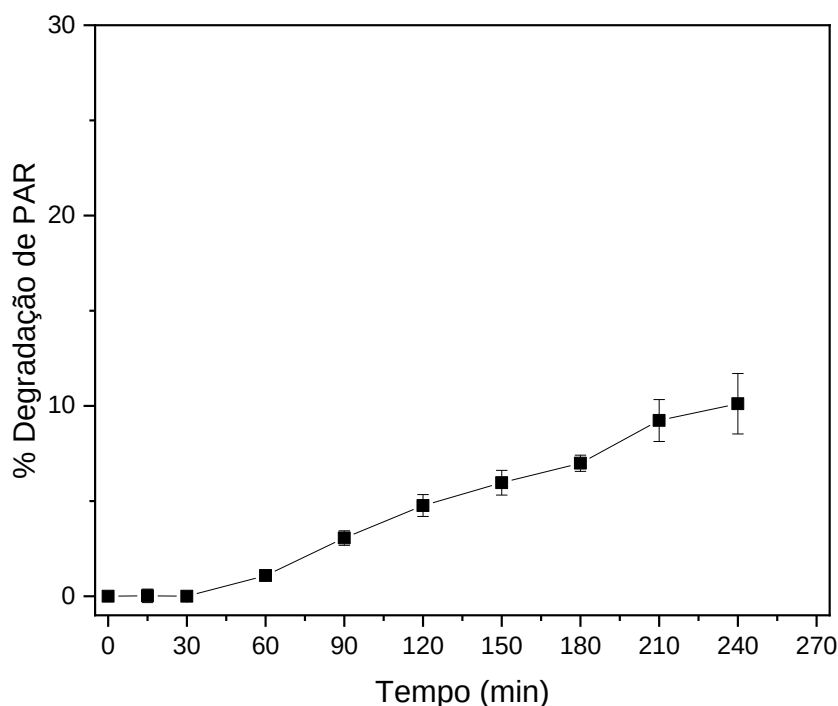


Fonte: Autoria Própria.

5.2 DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL VIA FOTÓLISE

Na Figura 10, estão apresentados graficamente os resultados da aplicação de fotólise direta como tratamento para a remoção de paracetamol do efluente sintético, com radiação UV-C na potência de 60 W durante 240 minutos.

Figura 10 - Degradação do paracetamol por fotólise direta utilizando radiação UV-C.



Fonte: Autoria Própria.

Nos primeiros 60 minutos de irradiação, nota-se que quase não houve degradação do paracetamol. Após 60 minutos, o paracetamol começa a ser degradado apresentando um comportamento linear. No tempo de 240 minutos de irradiação, a degradação de paracetamol média alcançada foi de 10,11%. Visto que a degradação alcançada em 240 minutos é muito pequena em relação ao gasto de energia das lâmpadas, a fotólise torna-se pouco eficiente na degradação do paracetamol. Dessa forma, é de grande valia avaliar outras vias para uma degradação mais eficiente do paracetamol, em tempos mais razoáveis de irradiação.

Apesar de o comprimento de onda de 243 nm do paracetamol encontrar-se dentro da faixa de emissão de radiação UV-C (100 – 280 nm). Pode-se supor pelos resultados da fotólise que, o paracetamol não possui uma taxa de absorção de fótons muito alta. METOLINA (2018) ao avaliar processos oxidativos avançados para a degradação do antibiótico bacitracina zíncica em solução aquosa, conseguiu uma degradação completa do fármaco à concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ em 40 minutos,

através da irradiação de uma lâmpada UV-C com 20,8 W de potência. A bacitracina zíncica que possui comprimento de onda de máxima absorção em 254 nm, apresentou uma significativa absorção de fótons.

5.3 DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL VIA UV/H₂O₂

5.3.1 Otimização das condições experimentais do sistema UV/H₂O₂

Para a determinação dos valores ótimos das variáveis operacionais adotadas, foi realizado um planejamento fatorial composto central com o delineamento cúbico de face centrada (Seção 4.5.2). As variáveis independentes foram avaliadas por meio da porcentagem de degradação do paracetamol em 60 minutos (variável dependente). Os resultados do delineamento fatorial estão apresentados na Tabela 05.

Tabela 05 - Condições e resultados do planejamento composto central de face centrada para o processo UV/H₂O₂.

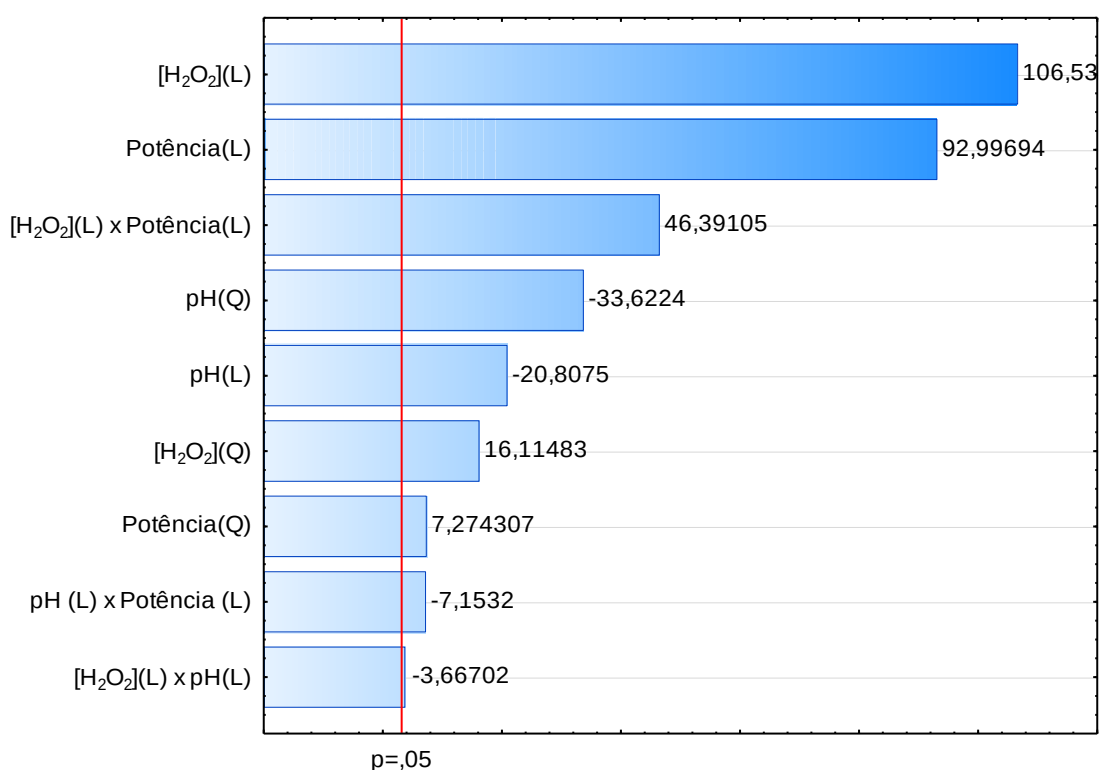
Experimento	[H ₂ O ₂] ₀ (mg.L ⁻¹)	pH	P _{Lâmpadas} (W)	%Degradação de PAR _{60 min}
1	30	10	40	39,43
2	50	10	20	27,24
3	30	7	40	39,34
4	50	7	40	77,03
5	30	4	40	39,43
6	30	7	60	73,48
7	50	4	60	94,25
8	10	4	60	28,05
9	10	4	20	9,52
10	30	7	20	23,84
11	30	7	40	38,63
12	30	7	40	39,61
13	50	10	60	82,52

14	50	4	20	33,51
15	10	10	20	8,27
16	10	10	60	18,51
17	30	7	40	40,23
18	10	7	40	27,40

Fonte: Autoria Própria.

Com o propósito de visualizar os fatores que apresentam influência significativa no sistema de degradação UV/H₂O₂, foi gerado o diagrama de Pareto com um nível de 95% de confiança (Figura 11). Com os resultados apresentados no diagrama, pode-se constatar que todos os fatores e suas interações foram significativas. O erro puro estimado foi de 0,4387.

Figura 11 - Diagrama de Pareto para a degradação de paracetamol via UV/H₂O₂ com 95% de confiança.



Fonte: Autoria própria.

Ao analisar o diagrama de Pareto constata-se que, os termos lineares da concentração inicial de peróxido de hidrogênio e da potência das lâmpadas foram responsáveis pelos maiores efeitos sobre o processo, sendo ambos efeitos positivos. Além disso, a interação entre esses dois fatores obteve o terceiro maior efeito, sendo também positivo. Isso quer dizer que, quanto maiores a concentração inicial de peróxido de hidrogênio e potência das lâmpadas, maior será a remoção de paracetamol. Esse resultado já era esperado, visto que ao aumentar a emissão de fótons, o equilíbrio da reação (Equação 1, Seção 3.4.2) desloca-se para à direita, aumentando a formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Vale ressaltar que é de grande importância realizar-se um estudo acerca da concentração de H_2O_2 no meio reacional, pois o H_2O_2 em excesso na presença de altas concentrações de radicais $\bullet\text{OH}$, pode atuar como um capturador dos radicais $\bullet\text{OH}$ inibindo, assim, a degradação do fármaco (BAXENDALE; WILSON, 1957).

Quanto ao fator pH, ele teve uma influência negativa tanto no termo linear como no quadrático, sendo o quadrático de maior efeito. Ou seja, o meio ácido favoreceu o processo de degradação do paracetamol. Uma das explicações para esse comportamento é que o H_2O_2 pode ser mais estável em meio ácido (TEIXEIRA; CANELA, 2007). É interessante observar que, as interações do fator pH com os outros fatores possuem efeitos muito pequenos, quase desprezíveis em relação aos outros efeitos. Os experimentos dos pontos axiais 4 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 7 e $P_{\text{Lâmpadas}} = 40 \text{ W}$) e 6 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 4 e $P_{\text{Lâmpadas}} = 60 \text{ W}$), obtiveram bons resultados de degradação de paracetamol, 77,03 e 73,48%, respectivamente. Esses resultados podem ser um indicativo de que, em pH neutro, o processo já torna-se bem eficiente, podendo-se talvez trabalhar em pH natural do efluente com os limites superiores dos outros fatores, apesar desse comportamento não ter sido investigado neste trabalho.

Com a análise de variância (ANOVA), foi obtido o modelo para calcular a porcentagem de degradação do paracetamol em 60 minutos. O modelo em função de X_1 , X_2 e X_3 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, pH 7 e $P_{\text{Lâmpadas}}$, respectivamente) encontra-se na Equação 14. Os termos em negritos são os coeficientes gerados pela análise de variância, onde foi obtido um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9800. O valor do R^2 indica uma pequena

falta de ajuste que pode ser confirmada pelo teste F. Na Tabela 06 é possível observar os valores gerados através da análise de variância e o cálculo do teste F para o modelo obtido.

$$\begin{aligned} \% \text{Degradação de PAR}_{60 \text{ min}} = & 42,59 + 22,31X_1 + 6,48X_1^2 - 4,36X_2 - \\ & 13,53X_2^2 + 19,48X_3 + 2,93X_3^2 - \\ & 0,86X_1X_2 + 10,86X_1X_3 - 1,68X_2X_3 \end{aligned} \quad (14)$$

Tabela 06 - ANOVA e Teste F do modelo gerado pelo planejamento composto central de face centrada.

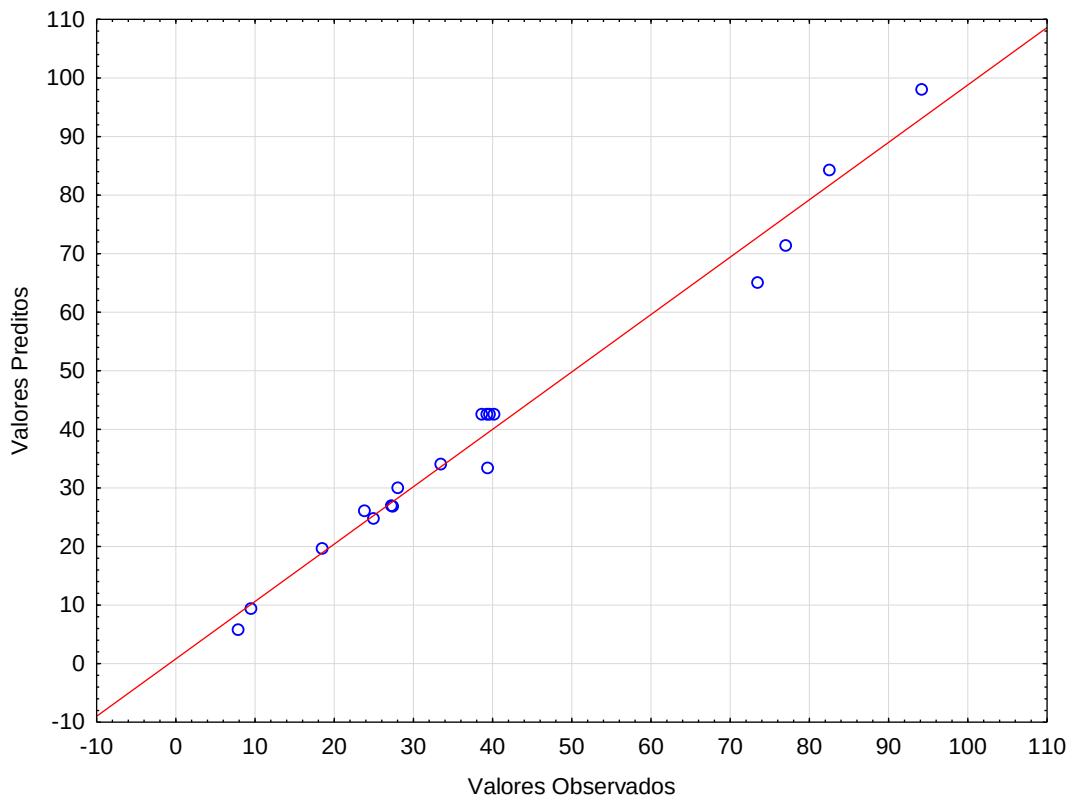
Fator de Variação	SQ*	GL**	MQ***	F _{calc}	F _{tab}	F _{calc} /F _{tab}
Regressão	10568,09	9	1174,23	44,07	F _{9,8}	13,00
Resíduo	213,16	8	26,64		3,39	
Falta de Ajuste	211,84	5	42,37	96,51	F _{5,3}	10,71
Erro Puro	1,32	3	0,44		9,01	
Total	10656,89	17				

Fonte: Autoria Própria.

*SQ = Soma Quadrática; **GL = Graus de Liberdade; ***MQ = Média Quadrática

Segundo a metodologia descrita por Bezerra *et al.* (2008), pode-se realizar um comparativo entre os valores F calculados e os valores de F tabelados para determinar se o modelo é estatisticamente significativo e preditivo. A partir dos resultados apresentados na Tabela 06, conclui-se que, em relação aos valores da regressão e do resíduo, o modelo é estatisticamente significativo, uma vez que F_{calc}/F_{tab} (13,00) é maior que 1. Entretanto, em relação aos valores da falta de ajuste e do erro puro, o modelo não torna-se preditivo, pois F_{calc}/F_{tab} (96,51) não é menor que 1. Na Figura 12, a falta de ajuste pode ser identificada através do gráfico dos valores preditos *versus* valores observados, onde observa-se maiores resíduos nos valores de maior degradação de paracetamol.

Figura 12 - Valores Preditos versus Valores Observados de degradação do paracetamol.



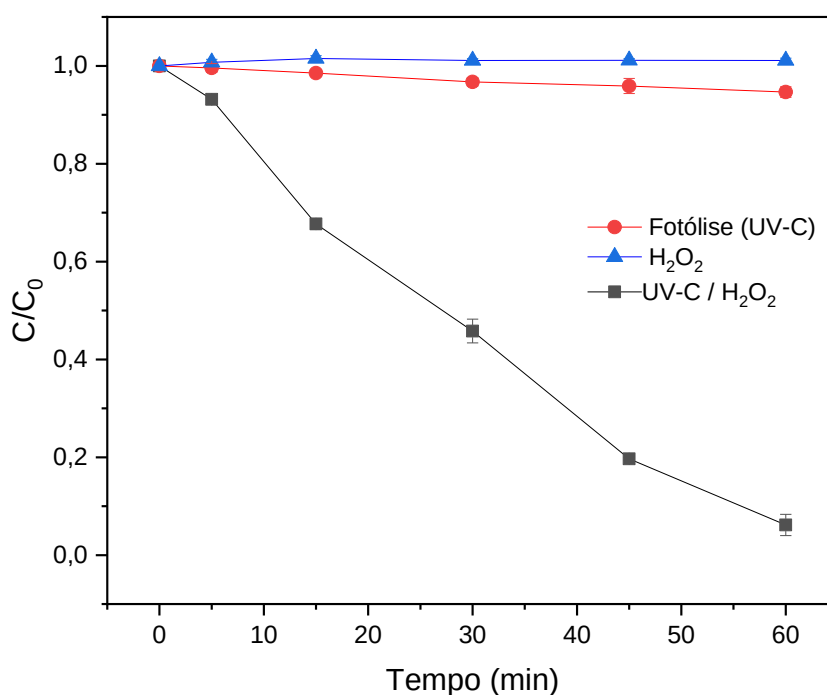
Fonte: Autoria Própria.

Como os gráficos de superfícies de respostas são construídos através da equação do modelo previsto, optou-se por não gerá-los, pois o modelo obtido não pode ser usado para fins preditivos (BEZERRA *et al.*, 2008). Diante disso, as condições ótimas adotadas restringiram-se aos limites dos fatores experimentais utilizados. As condições otimizadas para o sistema UV/H₂O₂ foram: [H₂O₂]₀ = 50 mg.L⁻¹, pH 4,0 e P_{Lâmpadas} = 60 W.

5.3.2 Comparação entre UV/H₂O₂, peroxidação e fotólise

Para uma melhor avaliação dos fatores que influenciam na degradação do paracetamol, realizou-se ensaios com peroxidação foto-assistida (UV/H₂O₂), peroxidação e irradiação (fotólise) separadamente. As condições utilizadas foram as determinadas como ótimas na seção anterior, ou seja, nas condições de pH 4, concentração inicial de H₂O₂ de 50 mg.L⁻¹ e potência das lâmpadas UV-C de 60 W. O teste de peroxidação foi realizado sem a irradiação, e o de fotólise sem a presença de H₂O₂. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 13.

Figura 13 - Comparação entre peroxidação foto-assistida (UV/H₂O₂), peroxidação (H₂O₂) e irradiação (Fotólise) para a degradação do paracetamol em 60 minutos.



Fonte: Autoria Própria

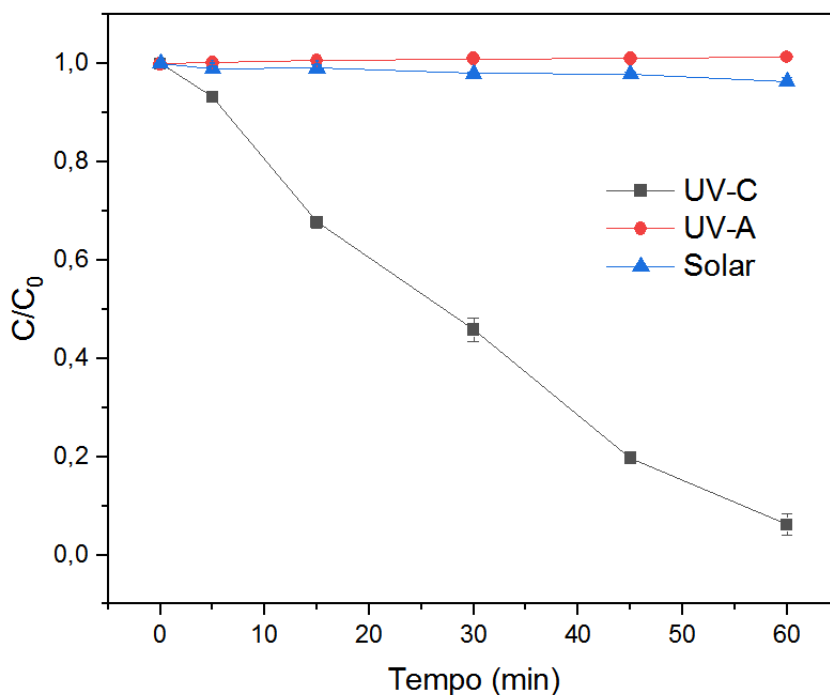
Os resultados indicam que a degradação do paracetamol ocorre, quase que completamente, em virtude da formação dos radicais hidroxilas. Como pode-se constatar, ao aplicar apenas a peroxidação, não há degradação do paracetamol. Por

outro lado, a fotólise ainda consegue degradar uma pequena parcela do paracetamol nas condições otimizadas.

5.3.3 Avaliação da fonte de radiação

Com o intuito de avaliar se o paracetamol pode ser degradado utilizando outras fontes de radiação através do sistema UV/H₂O₂, realizou-se testes trocando a radiação UV-C pela radiação UV-A e solar. Também foram utilizadas as condições otimizadas do planejamento fatorial. Porém, no caso da radiação solar, como não pode-se ter um controle como na irradiação artificial, a potência da irradiação solar dependeu do dia em que o experimento foi realizado (12/11/2021 no horário de 11:00 a 12:00). Os resultados estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Degradação do paracetamol utilizando diferentes fontes de radiação nas condições otimizadas do sistema UV/H₂O₂.



Fonte: Autoria Própria.

A partir da Figura 14, verificou-se que ao irradiar o efluente sintético com irradiação UV-A não houve degradação do paracetamol. Uma das explicações mais plausíveis é que, a faixa de emissão da radiação UV-A (315 - 400 nm) encontra-se fora tanto do comprimento de onda de absorção do paracetamol (243 nm), quanto do de peróxido de hidrogênio. De acordo com Taffarel (2007), o H_2O_2 absorve em comprimentos de onda menores que 254 nm, em que, a máxima absorção ocorre em 220 nm, por essa razão, ao aplicar processos UV/ H_2O_2 , a lâmpada necessita emitir radiação nesse comprimento de onda. Além disso, a radiação UV-A é conhecida por ser menos energética do que a UV-C, além de apresentar uma baixa emissão de fótons (TEIXEIRA; CANELA, 2007).

Esses resultados podem ser corroborados através da pesquisa realizada por França (2011), que ao usar uma lâmpada de alta pressão com potência de 400 W na faixa de emissão de 295 a 815 nm, não obteve uma eficiente degradação do paracetamol. Sendo a concentração de paracetamol no efluente de 10mg.L^{-1} , nas condições de pH 3,0 com 332 de mg.L^{-1} de H_2O_2 . França (2011) constatou que, através de fotólise direta e UV/ H_2O_2 , não houve degradação do paracetamol e nenhuma redução significativa na DQO. Sendo necessário utilizar dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador.

A radiação solar apresentou uma pequena degradação do paracetamol. O sol irradia toda a faixa do ultravioleta, porém, as radiações UV-C e UV-B ficam retidas na camada de ozônio. Contudo, devido ao aumento da emissão de gases que danificam a camada de ozônio, atualmente existem locais na superfície terrestre em que identificam-se níveis de radiação UV-C, advinda da radiação solar (NEVES, 2014).

5.4 DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL VIA FOTO-FENTON E FENTON

5.4.1 Otimização das condições experimentais do sistema foto-Fenton

Baseando-se nos resultados do processo otimizado de UV/ H_2O_2 , procurou-se avaliar a aplicação do catalisador Fe^{+2} através do processo foto-Fenton. Desse modo,

realizou-se um planejamento fatorial completo (2^3) avaliando as variáveis: concentração inicial de H_2O_2 , concentração inicial de Fe^{2+} e tempo. O tempo foi adicionado ao planejamento por se tratar de uma reação catalisada. O pH ótimo determinado no processo UV/ H_2O_2 (pH 4,0), já encontra-se dentro da faixa de pH que favorece as reações foto-Fenton e Fenton, que ocorrem em meio ácido por conta da solubilidade do íon Fe^{2+} . A potência das lâmpadas foi de 60 W. Na Tabela 07 estão apresentados os resultados do planejamento fatorial para o sistema foto-Fento.

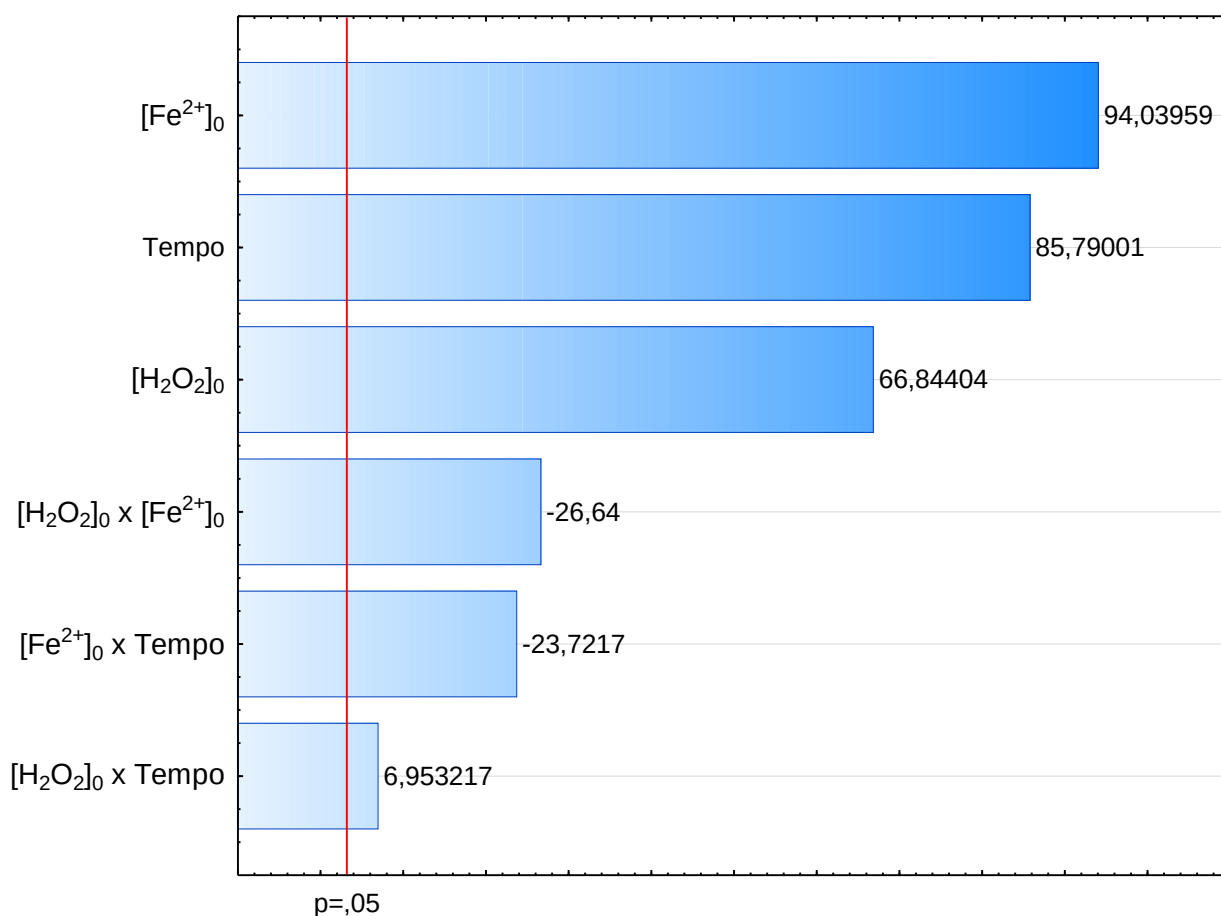
Tabela 07 - Condições e resultados do planejamento fatorial completo 2^3 ara o sistema foto-Fenton.

Experimento	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mg.L ⁻¹)	$[\text{Fe}^{2+}]_0$ (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	%Degradação de PAR
1	10	2	60	35,80
2	10	10	10	54,44
3	50	2	60	97,52
4	10	10	60	95,97
5	50	10	10	86,23
6	30	6	35	95,37
7	10	2	10	7,09
8	50	2	10	28,66
9	50	10	60	100,00
10	30	6	35	96,41
11	30	6	35	95,33
12	30	6	35	96,47

Fonte: Autoria própria.

As variáveis estudadas e suas interações de primeira ordem mostraram-se todas estaticamente significativas no nível de confiança de 95%, conforme o diagrama de Pareto (Figura 15). O erro puro estimado foi de 0,3969.

Figura 15 - Diagrama de Pareto para a degradação de paracetamol via foto-Fenton com 95% de confiança.



Fonte: Autoria Própria.

Observa-se no gráfico de Pareto que todos os fatores apresentaram efeitos positivos. A concentração de H_2O_2 inicial foi o terceiro maior efeito diferentemente do processo UV/ H_2O_2 , no qual esse fator obteve o maior efeito. A depender da concentração inicial de Fe^{2+} , a geração de radicais hidroxilas pode ocorrer rapidamente, explicando o porquê da concentração inicial de Fe^{2+} possuir o maior efeito. A interação da concentração de H_2O_2 inicial com o tempo obteve um efeito muito pequeno. Ou seja, nos tempos estudados, se a concentração H_2O_2 de inicial for máxima, a degradação de paracetamol já será bastante alta no menor tempo, quando catalisada por quantidades adequadas de Fe^{2+} .

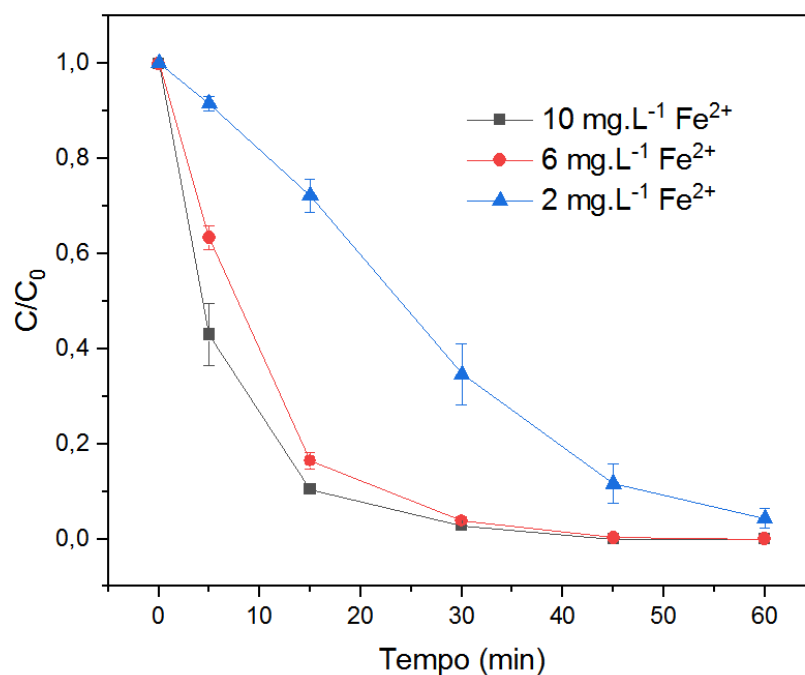
Ademais, se analisarmos o experimento 4 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$), que obteve 95,97% de degradação do paracetamol em 60 minutos, pode-se supor que, ao aplicar uma concentração inicial de H_2O_2 um pouco acima de 10 mg.L^{-1} com a mesma quantidade de Fe^{2+} , há a possibilidade de eliminar por completo o paracetamol, como no experimento 9 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$) em 60 minutos. Talvez 10 mg.L^{-1} de H_2O_2 não produza uma quantidade suficiente de radicais $\bullet\text{OH}$ para a eliminação completa do paracetamol, mas um pouco acima de 10 mg.L^{-1} , sim. Apesar dessa possibilidade não ter sido estudada neste trabalho, é uma perspectiva promissora, pois acarreta em uma economia de reagentes.

Diante do exposto, para os estudos posteriores, as condições adotadas como ótimas, de acordo com o planejamento fatorial, para o processo foto-Fenton foram: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ e um tempo de 60 minutos.

5.4.2 Avaliação do efeito da concentração inicial de Fe^{2+}

Para se ter uma melhor elucidação no que se refere ao efeito da concentração inicial de Fe^{2+} . Foram realizados testes foto-Fenton, com a concentração fixa de 50 mg.L^{-1} de H_2O_2 inicial, variando-se as concentrações iniciais de Fe^{2+} (2, 6 e 10 mg.L^{-1}) em 60 minutos de reação. Os testes foram acompanhados em tempos determinados (Figura 16), e foi feita a determinação do peróxido de hidrogênio residual em cada teste (Tabela 08).

Figura 16 - Degradação de paracetamol com 50 mg.L⁻¹ de H₂O₂ inicial em diferentes concentrações iniciais de Fe²⁺.



Fonte: Autoria Própria.

Tabela 08 - Concentração de peróxido de hidrogênio residual após 60 minutos de reação.

Teste	[H ₂ O ₂] _{res} (mg.L ⁻¹)
2 mg.L ⁻¹ de Fe ²⁺	40,3555 ± 0,48
6 mg.L ⁻¹ de Fe ²⁺	14,075 ± 1,31
10 mg.L ⁻¹ de Fe ²⁺	4,3166 ± 0,65

Fonte: Autoria Própria.

40,3555 ± 0,48

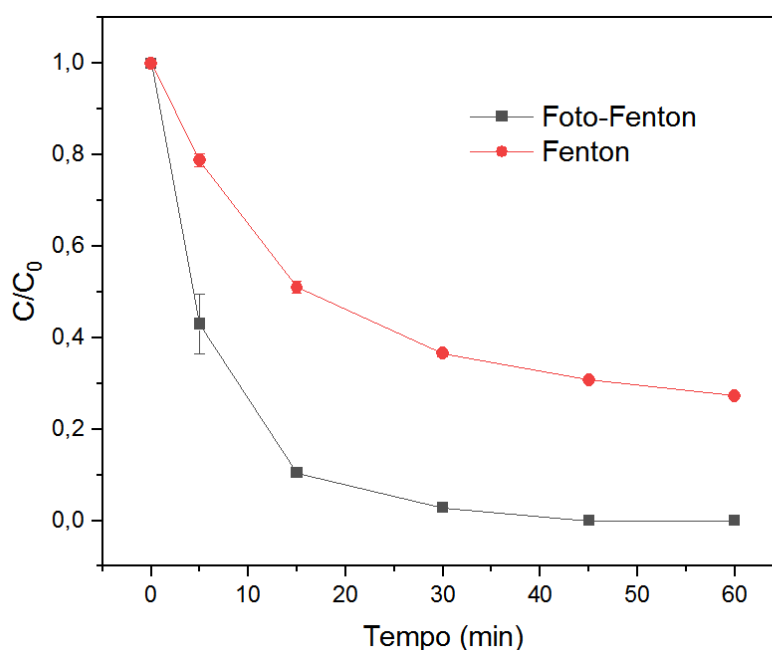
A partir do gráfico da Figura 16 observa-se que, a degradação do paracetamol tanto para uma concentração inicial de Fe²⁺ de 6 mg.L⁻¹, quanto para uma de 10 mg.L⁻¹, possuem comportamentos bem parecidos no decorrer do tempo de 60 minutos obtendo-se uma degradação completa do paracetamol. A eliminação de paracetamol

com 10 mg.L^{-1} de Fe^{2+} ligeiramente mais rápida que com 6 mg.L^{-1} de Fe^{2+} . Ao usar uma concentração de 2 mg.L^{-1} de Fe^{2+} , o comportamento de degradação torna-se bem próximo do UV/ H_2O_2 otimizado. Em relação aos dados na Tabela 08, a decomposição do H_2O_2 é maior para a concentração de 10 mg.L^{-1} de Fe^{2+} , o que torna-se um resultado mais interessante para as posteriores análises de DQO e toxicidade.

5.4.3 Comparação entre os processos foto-Fenton e Fenton

A comparação dos processos foto-Fenton e Fenton possibilita fazer uma breve avaliação do quanto a irradiação contribui para o sistema foto-Fenton. A Figura 17 mostra as cinéticas para foto-Fenton e Fenton nas condições determinadas como ótimas ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$) para o tempo de 60 minutos, a única diferença é que o Fenton foi realizado na ausência de irradiação.

Figura 17 – Processos foto-Fenton e Fenton na degradação de paracetamol em condições otimizadas.



Fonte: Autoria Própria.

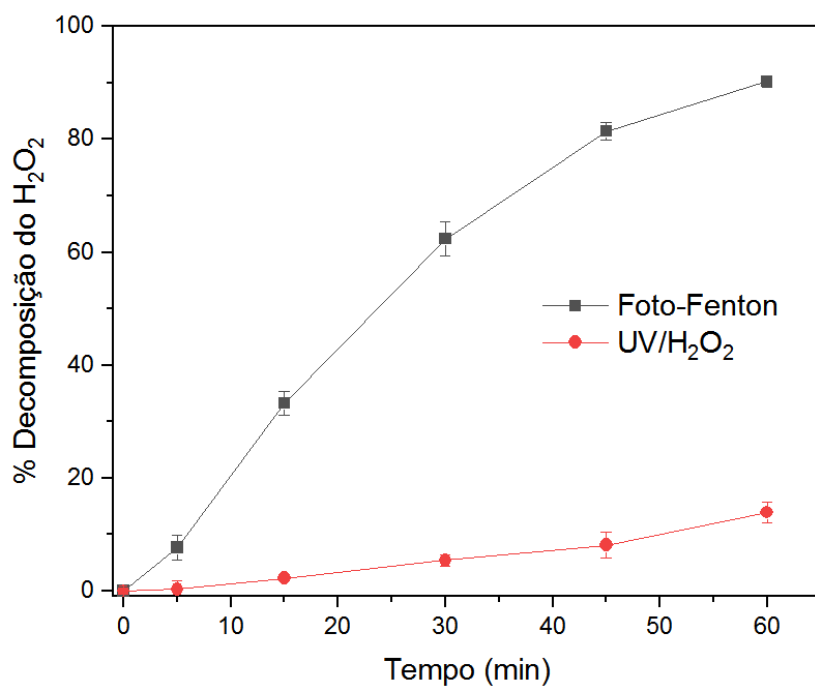
Verifica-se a partir da Figura 17, que a eliminação do paracetamol ocorre de forma bem mais rápida no sistema foto-Fenton do que no Fenton. Isso ocorre porque a radiação UV-C contribui significativamente com a geração dos radicais $\bullet\text{OH}$. Essa afirmação pode ser confirmada através da determinação da concentração de peróxido de hidrogênio ao final dos 60 minutos de reação. Enquanto que para o sistema foto-Fenton, a concentração de H_2O_2 residual foi de $4,3166 \pm 0,65 \text{ mg.L}^{-1}$, no sistema Fenton, a concentração de H_2O_2 residual foi de $34,79 \pm 0,74 \text{ mg.L}^{-1}$.

Além do mais, comparando-se os resultados de degradação de paracetamol e H_2O_2 residual no processo foto-Fenton com a concentração inicial de Fe^{2+} de 2 mg.L^{-1} da seção anterior com o Fenton (10 mg.L^{-1} de Fe^{2+}), percebe-se maiores índices de degradação de paracetamol e de concentração de peróxido residual no foto-Fenton do que no Fenton. Ou seja, apesar da decomposição do H_2O_2 no sistema Fenton ser maior do que o foto-Fenton com 2 mg.L^{-1} de Fe^{2+} , em razão da maior concentração inicial de Fe^{2+} , o processo foto-Fenton com 2 mg.L^{-1} de Fe^{2+} obteve uma maior mineralização do paracetamol com uma decomposição de H_2O_2 menor. Isso pode indicar que, a radiação além de colaborar com a geração dos radicais $\bullet\text{OH}$, ela também pode tornar mais eficiente o ataque desses radicais à molécula de paracetamol.

5.4.4 - Decomposição do H_2O_2 nos processos UV/ H_2O_2 e foto-Fenton

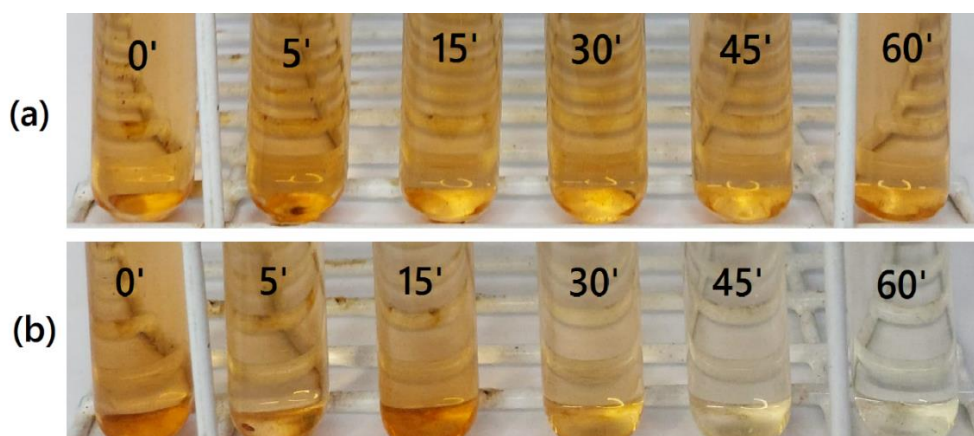
Realizou-se um acompanhamento da decomposição de peróxido de hidrogênio no tempo para os sistemas UV/ H_2O_2 e foto-Fenton nas condições otimizadas. Na Figura 18, encontra-se a cinética da decomposição, e na Figura 19, o registro das soluções contendo o cátion peroxovanádio, formado pelas reações do íon vanádio com o H_2O_2 residual dos tempos analisados.

Figura 18 - Decomposição do peróxido de hidrogênio para os sistemas UV/H₂O₂ e foto-Fenton.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 19 - Visualização da decomposição de peróxido de hidrogênio no tempo através da coloração das soluções com cátion peroxovanádio: (a) UV/H₂O₂ e (b) foto-Fenton.



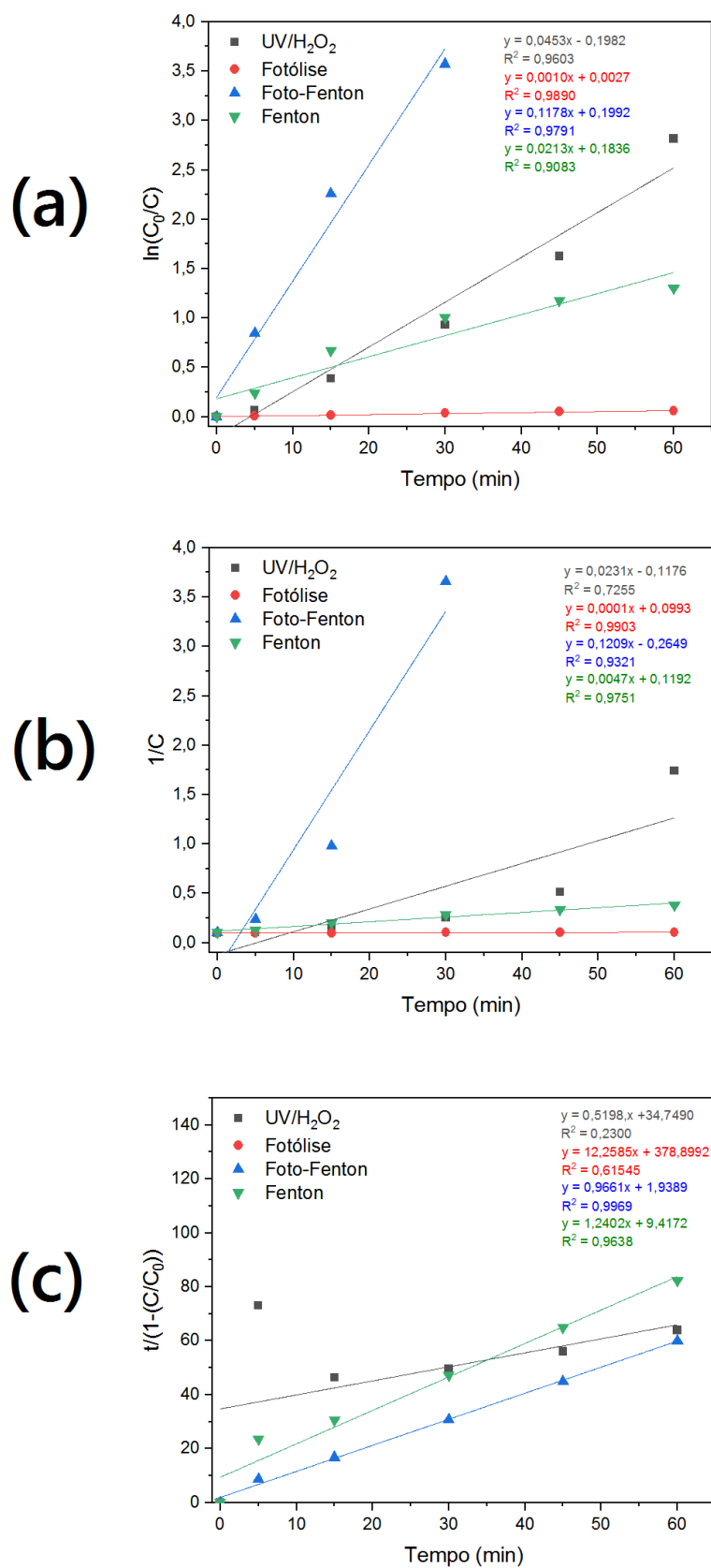
Fonte: Autoria Própria.

Através das Figuras 18 e 19, é perceptível a eficiência do processo foto-Fenton na decomposição de H_2O_2 frente ao processo UV/ H_2O_2 . Corroborando com os resultados discutidos até aqui.

5.5 ESTUDO CINÉTICO

Como alguns processos aconteceram de forma mais rápida que outros, torna-se interessante realizar-se um estudo cinético. De acordo com Teixeira e Jardim (2004), a degradação de vários compostos orgânicos obedecem à cinética de primeira ordem ou de pseudo-primeira ordem. Já Chan e Chu (2003) desenvolveram um modelo não linear de pseudo-primeira ordem para explicar cineticamente os processos com o reagente Fenton. Na Figura 20, estão apresentadas as regressões lineares para os modelos cinéticos de primeira e segunda ordens e o modelo de Chan e Chu (2003). Os processos encontram-se nas condições ótimas determinadas.

Figura 20 - Modelos cinéticos ajustados: (a) modelo de primeira ordem, (b) modelo de segunda ordem e (c) modelo de Chan e Chu (2003).



Fonte: Autoria própria.

Os valores de k_1 e k_2 , assim como seus respectivos coeficientes de correlação (R^2), foram obtidos através de regressão linear e estão apresentados na Tabela 09.

Tabela 09 - Sistemas UV/H₂O₂, fotólise, foto-Fenton e Fenton avaliados e as respectivas porcentagens de degradação do paracetamol e constantes cinéticas com seus coeficientes de correlação (R^2) após os ajustes.

Sistema	%Degradação de PAR _{60 min}	1ª ordem		2ª ordem	
		k_1 (min ⁻¹)	R^2	k_2 (mg ⁻¹ .L.min ⁻¹)	R^2
UV/H ₂ O ₂	93,83 ± 2,16	0,0453	0,9603	0,0231	0,7255
Fotólise	5,95 ± 0,42	0,0010	0,9890	0,0001	0,9903
Foto-Fenton*	100 ± 0,00	0,1178	0,9791	0,1209	0,9321
Fenton	72,80 ± 0,23	0,0213	0,9083	0,0047	0,9751

Fonte: Autoria Própria

*As constantes do processo foto-Fenton foram determinadas até o tempo de 30 minutos, como em tempos acima de 30 minutos já não detectava-se mais o paracetamol, era inviável determinar as constantes com os tempos de 45 e 60 minutos.

Os parâmetros extraídos do modelo cinético de Chan e Chu (2003), ρ e σ , assim como os coeficientes de correlação para cada sistema estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo Chan e Chu (2003) para os sistemas UV/H₂O₂, fotólise, foto-Fenton e Fenton e os respectivos coeficientes de correlação (R²).

Sistema	%Degradação de PAR _{60 min}	ρ (min)	σ	R ²
UV/H ₂ O ₂	93,83 ± 2,16	34,7490	0,5198	0,2300
Fotólise	5,95 ± 0,42	378,8992	12,2585	0,6154
Foto-Fenton*	100 ± 0,00	1,9389	0,9661	0,9969
Fenton	72,80 ± 0,23	9,4175	1,2402	0,9638

Fonte: Autoria Própria

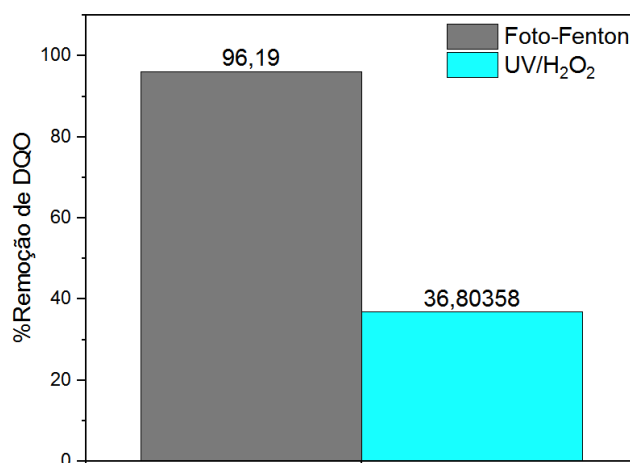
O estudo cinético mostra que o sistema UV/H₂O₂ é melhor descrito pelo modelo de primeira ordem, enquanto os sistemas fotólise e Fenton pelo modelo de 2^a ordem. No caso do Fenton, esperava-se um coeficiente de correlação maior para o modelo de Chan e Chu (2003) por ser específico para esse sistema, apesar de os valores de R² serem bem próximos, o de 2^a ordem mostrou-se mais bem ajustado. Quanto ao foto-Fenton, em todos os modelos testados obteve-se bons valores de R², sendo o modelo de Chan e Chu (2003), o que melhor descreveu esse sistema com um R² de 0,9969. Conclui-se também que, o modelo Chan e Chu é inviável para descrever os sistemas UV/H₂O₂ e fotólise, apresentando valores coeficientes de correlação extremamente baixos.

Marchetti (2019) pesquisou o tratamento de um efluente sintético contendo uma mistura de 5 fármacos, incluindo o paracetamol, em concentrações de 10 mg.L⁻¹. O processo utilizado para o tratamento foi foto-Fenton com lâmpadas de LED-UV ([H₂O₂]₀ = 47,6 mg.L⁻¹, [Fe³⁺]₀ = 15 mg.L⁻¹ e P_{Lâmpadas} = 1,768 W). O valor da constante de pseudo-primeira ordem (k₁) encontrado por Marchetti (2019) para o paracetamol foi de 0,1400 min⁻¹, com R² de 0,9830 em um tempo de reação de 25 minutos. São valores relativamente próximos dos encontrados neste trabalho quando ajustou-se o processo foto-Fenton para uma reação de primeira ordem (k₁ de 0,1178 min⁻¹ com R² de 0,9791).

5.6 REMOÇÃO DA DQO NOS TRATAMENTOS UV/H₂O₂ E FOTO-FENTON

A Figura 21 mostra a porcentagem de remoção de DQO para os tratamentos utilizando os processos oxidativos UV/H₂O₂ e foto-Fenton otimizados após 60 minutos.

Figura 21 - Remoção de DQO nos tratamentos otimizados de UV/H₂O₂ e foto-Fenton após 60 minutos.



Fonte: Autoria Própria.

A taxa de remoção de DQO foi maior para o processo foto-Fenton do que para o UV/H₂O₂. Vale ressaltar que, como visto anteriormente, a quantidade de H₂O₂ residual ao fim do processo UV/H₂O₂ é bem maior do que o do foto-Fenton. Ou seja, apesar da correção proposta por Kang *et al.* (1999), pode-se suspeitar que o valor encontrado para a remoção de DQO no processo UV/H₂O₂ não seja exato. Uma vez que, no tempo de 60 minutos, a degradação de paracetamol para o processo UV/H₂O₂ é acima de 90%, esperava-se uma taxa de remoção maior que a encontrada com a correção. O que implica na possibilidade de ainda haver uma interferência significativa do H₂O₂ residual, apesar da aplicação do cálculo de correção.

5.7 TOXICIDADE

Os bioensaios de toxicidade que utilizam sementes podem produzir informações sobre possíveis efeitos tóxicos de contaminantes em espécies vegetais. As sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) são umas das mais recomendadas para testes de toxicidade de substâncias que possuem potencial danoso desconhecido (WANG, 1987). Os resultados das soluções teste para os índices de germinação absoluta sobre sementes de alface estão apresentados na Tabela 11. As soluções teste usadas são as soluções dos tratamentos de UV/H₂O₂ e foto-Fenton otimizados após 60 minutos de reação.

Tabela 11 - Germinação absoluta (GR) das soluções teste.

Solução Teste	GR (%)
EAT ¹	80,00
EPT UV/H ₂ O ₂ ²	80,00
EPT foto-Fenton ³	93,30
Ácido Ascórbico 3%	0,00

Fonte: Autoria Própria

¹Efluente antes do tratamento; ²Efluente pós tratamento UV/H₂O₂; ³Efluente pós tratamento foto-Fenton

O efluente sintético de paracetamol tratado após UV/H₂O₂ não mostrou diminuição na inibição em relação ao efluente sem tratamento. Apesar do paracetamol ser degradado nesse processo, a quantidade H₂O₂ residual pode causar inibição na germinação. O tratamento com foto-Fenton apresentou um ligeira melhora na germinação das sementes. A concentração de H₂O₂ residual após o tratamento Foto-Fenton é baixa, o que pode ser uma das explicações para a melhora na germinação absoluta quando comparado ao tratamento UV/H₂O₂.

Os crescimentos de radícula e raiz apresentaram um crescimento muito aleatório nos bioensaios de toxicidade. Diante disso, optou-se por apresentar os

resultados de inibição de crescimento qualitativamente através de registro fotográfico (Figura 22).

Figura 22 - Registro Fotográfico dos crescimentos das mudas com as soluções testes: (a) efluente antes do tratamento, (b) efluente pós tratamento UV/H₂O₂ e (c) efluente pós tratamento foto-Fenton.



Fonte: Autoria Própria.

Os tratamentos utilizados no efluente sintético diminuíram a inibição no crescimento das mudas, sendo o tratamento foto-Fenton o de menor índice inibitório. Entretanto, não há como afirmar com muita clareza o efeito de toxicidade do paracetamol nos tratamentos em decorrência dos interferentes presentes após os tratamentos. Contudo, ao analisar a Figura 22, pode-se conjecturar que, os tratamentos oxidativos não geraram subprodutos advindos da degradação do paracetamol mais nocivos que o próprio fármaco.

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi possível obter bons resultados na aplicação de processos oxidativos avançados do tipo homogêneo na degradação do paracetamol. Dentre os processos avaliados, o que alcançou a maior taxa de degradação foi o foto-Fenton, sendo observado 100% de degradação do paracetamol antes mesmo do tempo de 60 minutos, tempo adotado para o processo UV/H₂O₂. O processo UV/H₂O₂ obteve uma boa eficiência no tempo de 60 minutos para os maiores valores de concentração de peróxido de hidrogênio e potência das lâmpadas UV-C.

No processo UV/H₂O₂, o modelo quadrático gerado pelo planejamento fatorial central de face centrada mostrou-se significativo, porém não preditivo. O que acarreta que o modelo não serve para analisar pontos ótimos dentro da faixa dos limites superiores e inferiores dos fatores. Ao avaliar a fonte de radiação nesse processo, constatou-se a importância de escolher uma fonte de radiação adequada para o comprimento de onda de absorção do fármaco.

Para o processo foto-Fenton, suspeitou-se que quantidades mais baixas dos reagentes podem alcançar a mesma eficiência na degradação do paracetamol, sendo de grande valia aplicar planejamentos fatoriais futuros utilizando uma menor faixa dos limites superiores e inferiores das variáveis independentes. Além disso, constatou-se a eficiência da irradiação no foto-Fenton quando este é comparado ao Fenton.

No estudo cinético, o processo UV/H₂O₂ foi melhor ajustado ao modelo de primeira ordem, os processos de fotólise e Fenton ao modelo de segunda ordem, e o foto-Fenton ao modelo de Chan e Chu (2003);

Ao avaliar a remoção de DQO e toxicidade do efluente aplicando os tratamentos UV/H₂O₂ e foto-Fenton, os resultados obtidos não podem ser adotados como conclusivos sem ressalvas. Na DQO, mesmo após a correção do peróxido de hidrogênio interferente, suspeita-se que haja uma interferência significativa do peróxido de hidrogênio no resultado, principalmente para o sistema UV/H₂O₂. E quanto a toxicidade, o crescimento das mudas de alface apresentou um comportamento muito aleatório, podendo ser em decorrência de várias interferências, incluindo problemas instrumentais. Nesse sentido, torna-se importante a busca de outras formas de avaliar esses parâmetros na literatura.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, G. a.; WEBER, R. R. Fármacos na Represa Billings. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 6, n. 2, p. 7–13, 2005.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20a ed. American Public Health Association. Washington, EUA, 1325 p, 1995.
- AUS DER BEEK, T.; WEBER, F. A.; BERGMANN, A.; HICKMANN, S.; EBERT, I.; HEIN, A.; KÜSTER, A. Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 823–835, 2016.
- BATTISTIN, Thales de Souza. **Eletroforese capilar para monitoramento ambiental: avaliação das estratégias de pré-concentração on-line e off-line para analisar contaminantes emergentes em efluentes**. 2019. 52 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Diadema, 2019.
- BAXENDALE, J. H.; WILSON, J. A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. **Transactions of the Faraday Society**, v. 53, p. 344–356, 1957.
- BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.
- BISOGNIN, R. P.; WOLFF, D. B.; CARISSIMI, E.; PRESTES, O. D.; ZANELLA, R. Occurrence and fate of pharmaceuticals in effluent and sludge from a wastewater treatment plant in Brazil. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 42, n. 15, p. 2292–2303, 2021.
- BORGES, R.; JESUS, A.; CARDOSO, L.; NERIA, C.; MORAIS, R.; BARROS, V.; SILVA, A. Avanços químicos no planejamento e desenvolvimento de derivados do paracetamol. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1167–1177, 2018.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (**ANVISA**). Consultar dados de vendas de medicamentos controlados, antimicrobianos e outros. Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/servicos/consultar-dados-de-vendas-de-medicamentos-controlados-antimicrobianos-e-outros>. Acesso em: 04 de novembro de 2021.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (**ANVISA**). Descarte de Medicamentos: responsabilidade compartilhada. Brasília, 2011. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 10 de novembro de 2021.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (**ANVISA**). Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 16, de 02 de março de 2007, dispõe sobre Regulamento Técnico para Medicamentos Genéricos. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 02 de mar. Disponível em:

https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2007/rdc0016_02_03_2007.html . Acesso em: 10 de novembro de 2021.

BREITKREITZ, M. C.; DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: Avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. um tutorial, parte III. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 564–573, 2014.

CAMPANHA, M. B.; AWAN, A. T.; DE SOUSA, D. N. R.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 10, p. 7936–7947, 2015.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 305–311, 2003.

CUNNINGHAM, V. L.; BUZBY, M.; HUTCHINSON, T.; MASTROCCO, F.; PARKE, N.; RODEN, N. Effects of HUMAN on Aquatic Life. **Europe**, v. 40, n. 11, p. 3456–3462, 2006.

DAUGHTON, C. G. “Emerging” chemicals as pollutants in the environment: A 21st century perspective. **Renewable Resources Journal**, v. 23, n. 4, p. 6–23, 2005.

DE BARROS, A. L. C.; SCHMIDT, F. F.; DE AQUINO, S. F.; AFONSO, R. J. de C. F. Determination of nine pharmaceutical active compounds in surface waters from Paraopeba River Basin in Brazil by LTPE-HPLC-ESI-MS/MS. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 20, p. 19962–19974, 2018.

DEO, R. P.; HALDEN, R. U. Pharmaceuticals in the built and natural water environment of the United States. **Water (Switzerland)**, v. 5, n. 3, p. 1346–1365, 2013.

DO NASCIMENTO, G. E.; OLIVEIRA, M. A. S.; DA ROCHA SANTANA, R. M.; RIBEIRO, B. G.; SALES, D. C. S.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; NAPOLEÃO, D. C.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A.; DUARTE, M. M. M. B. Investigation of paracetamol degradation using LED and UV-C photo-reactors. **Water Science and Technology**, v. 81, n. 12, p. 2545–2558, 2020.

ENNIS, Z. N.; DIDERIKSEN, D.; VÆGTER, H. B.; HANDBERG, G.; POTTEGÅRD, A. Acetaminophen for Chronic Pain: A Systematic Review on Efficacy. **Basic and Clinical Pharmacology and Toxicology**, v. 118, n. 3, p. 184–189, 2016.

FARRÉ, M. I.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 991–1007, 2008.

FENTON, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of Chemical Society**, v. 65, p. 899-910, 1894.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, 2014.

FRANÇA, M. D. **Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar**. 2011. 122 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

GAFFNEY, V.; CARDOSO, V.; BENOLIEL, M. J.; ALMEIDA, C. Contaminantes emergentes - fármacos: monitorização, avaliação do risco ambiental e do risco para a saúde humana. **Águas e Resíduos**, n. 1, p. 15–27, 2016.

GAMA, M. R. Fenton processes as an alternative to the removal of endocrine disruptors and other environmental pollutants. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, p. 777–787, 2012.

GUILOSKI, Izonete Cristina. **Efeitos Bioquímicos, Genéticos, Hematológicos, Morfológicos E Reprodutivos Dos Micropoluentes Diclofenaco E Paracetamol**. 2014. Tese (Doutorado em Farmacologia) – Setor de Ciências Biológicas, Universidade do Paraná, Paraná, 2014.

HALLING-SØRENSEN, B.; NORS NIELSEN, S.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN LÜTZHØFT, H. C.; JØRGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357–393, 1998.

HU, X.; ZHOU, Q.; LUO, Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 9, p. 2992–2998, 2010.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA DO BRASIL – **INMET**. Banco de dados meteorológicos. Disponível em: <https://bdmep.inmet.gov.br/>. Acesso em: 26 de novembro de 2021.

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

KANG, Y. W.; CHO, M. J.; HWANG, K. Y. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1247–1251, 1999.

LANCHOTE, V. L.; BONATO, P. S.; CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N. A. G.; DE CARVALHO, D.; GOMES, M. A. HPLC screening and GC-MS confirmation of triazine herbicides residues in drinking water from sugar cane area in Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 118, n. 3–4, p. 329–338, 2000.

LATROUS EL ATRACHE, L.; BEN SGHAIR, R.; BEJAOUI KEFI, B.; HALDYS, V.; DACHRAOUI, M.; TORTAJADA, J. Factorial design optimization of experimental variables in preconcentration of carbamates pesticides in water samples using solid phase extraction and liquid chromatography-electrospray-mass spectrometry determination. **Talanta**, v. 117, n. 2013, p. 392–398, 2013.

MACHADO, G.; YOKOYAMA, L. Estudo de tratamento de efluente de serviço de saúde para redução de custos econômicos e impactos ambientais. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, v. 55, n. 1, p. 89–102, 2020.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy

at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1–15, 2002.

MARCHETTI, M. D. **Degradação de ácido salicílico, cetoprofeno, diclofenaco, paracetamol e cafeína, pelo processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato, irradiado com LEDs-UV**. 2019. 102 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

METOLINA, P. **Degradação do antibiótico bacitracina zínica em meio aquoso através de processos oxidativos avançados**. 2018. 197 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

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**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MOÇO, C.; POMPEI, E.; CINTRA, L.; FERREIRA, B. Chemosphere Occurrence of PPCPs in a Brazilian water reservoir and their removal efficiency by ecological filtration. v. 226, p. 210–219, 2019.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1452–1462, 2011.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

NAPOLEÃO, D. C.; MENDES CARNEIRO ZAIDAN, L. E.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; DA ROCHA SANTANA, R. M.; BRANCO DA SILVA DE MENDONÇA MONTENEGRO, M. C.; DA NOVA ARAÚJO, A.; BENACHOUR, M.; LINS DA SILVA, V. Use of the photo-Fenton process to discover the degradation of drugs present in water from the Wastewater Treatment Plants of the pharmaceutical industry. **Afinidad**, v. 75, n. 581, p. 23–31, 2018.

NEVES, A. T. S. **Estudo da ação danificadora do 2,2'-Bipyridyl do DNA na presença de radiação UV**. 2014. 72 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biométrica) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2014.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

PETROVIĆ, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **TrAC - Trends in Analytical**

Chemistry, v. 22, n. 10, p. 685–696, 2003.

PHILLIPS, P. J.; SMITH, S. G.; KOLPIN, D. W.; ZAUGG, S. D.; BUXTON, H. T.; FURLONG, E. T.; ESPOSITO, K.; STINSON, B. Pharmaceutical formulation facilities as sources of opioids and other pharmaceuticals to wastewater treatment plant effluents. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 13, p. 4910–4916, 2010.

PIVETTA, G. G.; GASTALDINI, M. C. C. Presence of emerging contaminants in urban water bodies in southern Brazil. **Journal of Water and Health**, v. 17, n. 2, p. 329–337, 2019.

POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. 2003. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Water analysis: Emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 473–505, 2020.

ROVERI, V.; GUIMARÃES, L. L.; TOMA, W.; CORREIA, A. T. Occurrence and ecological risk assessment of pharmaceuticals and cocaine in a beach area of Guarujá, São Paulo State, Brazil, under the influence of urban surface runoff. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 36, p. 45063–45075, 2020.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2014.

SOBRERO, M.C; RONCO, A. **Ensayo de toxicidad aguda com semillas de lechuga (Lactuca sativa L)**. In: Morales, G.C. Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones, IMTA, p.72-79, 2004.

SODRÉ, F. F. Interferentes Endócrinos como Contaminantes Emergentes: Uma questão de saúde pública. **Artigos Temáticos do AQQUA**, v. 1, p. 1–8, 2012.

STUART, M.; LAPWORTH, D.; CRANE, E.; HART, A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 1–21, 2012.

STUMPF, M.; HABERER, K.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Organic residues in lake and drinking water from the Lagoa de Juturnaíba (Região dos Lagos - RJ, Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 5, p. 509–514, 1997.

TAFFAREL, S. R. **Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa**. 2007. 197 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C. Degradação do pesticida Padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1830–1834, 2007.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. Caderno Temático: Processos Oxidativos Avançados-Conceitos Teóricos. **Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas**, v. 3, 2004.

TERNES, T. A.; JOSS, A.; SIEGRIST, H. Peer Reviewed: Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 20, p. 392A-399A, 2004.

USEPA. **United States Environmental Protection Agency**. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=P100BQR8.txt> . Acesso em: 03 de novembro de 2021.

UVC Smart Systems. What is ultraviolet (UV) light?. Disponível em: <https://www.uvcsmartsystems.com/en/uvc-technology/>. Acesso em: 10 de novembro de 2021.

VERAS, T. B.; LUIZ RIBEIRO DE PAIVA, A.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C.; DA SILVA PEREIRA CABRAL, J. J. Analysis of the presence of anti-inflammatory drugs in surface water: A case study in Beberibe river - PE, Brazil. **Chemosphere**, v. 222, p. 961–969, 2019.

WANG, W. Root Elongation Method for Toxicity Testing of Organic and Inorganic Pollutants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 6, n. 5, p. 409, 1987.