

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA MESTRADO EM  
QUÍMICA APLICADA

JOSLAINE KOSMAN

DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS DE INTERESSE AMBIENTAL UTILIZANDO-SE  
PROCESSO FOTO-FENTON ASSISTIDO POR LÂMPADA DE LED/UV-VIS

PONTA GROSSA

2019

JOSLAINE KOSMAN

DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS DE INTERESSE AMBIENTAL UTILIZANDO-SE  
PROCESSO FOTO-FENTON ASSISTIDO POR LÂMPADA DE LED/UV-VIS

Dissertação apresentada como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elaine Regina Lopes Tiburtius

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Los Weinert

PONTA GROSSA

2019

K86 Kosman, Joslaine  
Degradação de fármacos de interesse ambiental utilizando-se o processo foto-Fenton assistido por lâmpada de LED UV/vis / Joslaine Kosman. Ponta Grossa, 2019.  
65 f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius.  
Coorientadora: Profa. Dra. Patrícia Los Weinert.

1. Foto-fenton. 2. Losartana. 3. Hidroclorotiazida. 4. Planejamento doelhert. I. Tiburtius, Elaine Regina Lopes. II. Weinert, Patrícia Los. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 615.321

# TERMO DE APROVAÇÃO

JOSLAINE KOSMAN

DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS DE INTERESSE AMBIENTAL UTILIZANDO-SE  
PROCESSO FOTO-FENTON ASSISTIDO POR LÂMPADA DE LED/UV-VIS

Dissertação apresentada para a obtenção do título de mestre no Programa de  
Pós-Graduação em Química Aplicada na Universidade Estadual de Ponta  
Grossa.

Ponta Grossa, 29 de Agosto de 2019.

Orientadora - Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius  
UEPG/PR

Co-orientadora - Profa. Dra. Patrícia Los Weinert  
UEPG/PR

Profa. Dra. Suellen Aparecida Alves  
UEPG/PR

Profa. Dra. Maria Lurdes Flsner  
UNICENTRO/PR

*“Que os vossos esforços desafiem as  
impossibilidades, lembrai-vos de que as  
grandes coisas do homem foram  
conquistadas do que parecia impossível.”*

Charles Chaplin

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder a vida, por me dar sabedoria na tomada de decisões, e a Nossa Senhora por me acompanhar e me iluminar nos momentos de aflição.

A Professora Dr<sup>a</sup> Elaine Regina Lopes Tiburtius pela sua paciência e atenção. Pelas suas orientações e oportunidade de aprendizado.

A Professora Dr<sup>a</sup> Patrícia Los Weinert pela sua parceria e disponibilizar seu tempo para estar presente em todos os momentos compartilhando seus conhecimentos.

A CAPES pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório Vitor, Pedro, Francielli, Paloma, Davi, Renata, Adolar, Carlos, Elenice e Aline, por compartilhar seus conhecimentos, pela ajuda, pelo companheirismo e os bons momentos de descontração.

Aos meus pais, Moacir e Lucia e em especial as minhas irmãs, Marcia Regina, Maria Rosenilda e Marilda Regiane que com seu apoio proporcionaram que eu chegasse até mais essa etapa da minha vida.

Ao meu namorado Jonas Alves que, com todo seu amor e compreensão sempre me apoiou da forma mais maravilhosa, acreditando em meu potencial e me dando força para seguir em frente, nos momentos em que eu não tinha mais. Obrigada de todo meu coração!

A todos que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho chegasse ao fim. Foi uma verdadeira odisséia.

## RESUMO

Nos últimos anos a presença de fármacos no meio ambiente tem sido motivo de preocupação uma vez que estes compostos são frequentemente detectados em estações de tratamento mesmo após tratamento convencional. Grande parte desses compostos que chegam as estações de tratamento são provenientes da excreção metabólica de humanos e animais. Os métodos convencionais de tratamento não são eficientes para a completa eliminação dessas substâncias já que estas são projetadas para serem persistentes. Novas técnicas de tratamento vêm sendo estudadas para degradação desses contaminantes. O processo foto-Fenton tem se mostrado bastante eficiente na degradação de diversos contaminantes e com um custo de operação relativamente baixo. Além disso, há a possibilidade de substituição de lâmpadas de vapor de mercúrio por diodo emissor de luz (*light emitting diode* -LED) tendo em vista que essas diminuem o custo de energia e não contém mercúrio na sua constituição. Esse estudo teve como principal objetivo estudar a mineralização de fármacos anti-hipertensivos Losartana (LOS) e hidroclorotiazida (HDTZ) utilizando o processo foto-Fenton empregando lâmpada de LED de 50W. A otimização da eficiência do sistema na mineralização da LOS e HCTZ foi realizada utilizando a matriz experimental de Doehlert e a função desejabilidade. A otimização permitiu determinar as melhores condições para obter a máxima eficiência na mineralização da LOS e HDTZ simultaneamente. Em condições otimizadas de concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) obteve-se um percentual de mineralização de 80% em 360 minutos de reação. Efeito da fotólise e da associação UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  foram avaliados e a remoção do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) foi de 10% e 30%, respectivamente. Também foi avaliada a capacidade de remoção do COD na ausência da radiação, pelo sistema Fenton, sendo a máxima remoção de COD de aproximadamente 30%, a qual foi bastante similar ao observado sob condições de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . O estudo cinético demonstrou que a remoção do COD utilizando o sistema foto-Fenton assistido por LED não segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Outro modelo descrito na literatura que descreve a reação em duas etapas: uma rápida e outra lenta foi utilizando obtendo um  $R^2$  de 0,9987. A avaliação do custo energético foi realizada utilizando energia elétrica por ordem de magnitude por  $\text{m}^3$ , recomendado pela IUPAC (Internation Union of Pure and Applied Chemistry). O valor obtido para mineralizar 80% da mistura de LOS e HDTZ na concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  foi de  $130 \text{ kWh m}^{-3}$ . Os resultados dessa pesquisa mostraram que a otimização é importante para buscar a melhor performance de um sistema de tratamento e tem como destaque a utilização da função de desejabilidade que permite avaliar simultaneamente mais de uma reposta. A utilização de LED é uma tecnologia promissora uma vez que reduz significativamente o custo energético promovendo a implantação de sistemas reais de tratamento de águas residuárias. Além disso, o LED tem maior durabilidade e é mais amigável ambientalmente, ou seja, não contém mercúrio que é tóxico e necessita de descarte adequado.

**Palavras-chave:** foto-Fenton, losartana, hidroclorotiazida, planejamento Doehlert.

## ABSTRACT

In recent years, the presence of drugs in the environment has been a cause for concern since these compounds are frequently detected in treatment plants even after conventional treatment. Most of these compounds arriving at the treatment plants come from the metabolic excretion of humans and animals. Conventional methods of treatment are not efficient for the complete elimination of these substances since they are designed to be persistent. New treatment techniques have been studied for degradation of these contaminants. The photo-Fenton process has proven to be quite effective in the degradation of several contaminants and with a relatively low operating cost. Moreover, there is possibility of replacing mercury vapor lamps by light (*light emitting diode*-LED) in the process. Bearing in mind that decreases the cost of energy and they not are contains mercury in its constitution. This studied had as main objective to study the mineralization of antihypertensive drus losartan (LOS) and hydrochlorothiazide (HDTZ) using the photo-Fenton process employing LED lamp of the 50W. The optimization of the system efficiency in the mineralization of LOS and HDTZ was avaluated using the experimental matrix of Doehlert and the desirability function. The optimization allowed to determine the best conditions to achieve maximum efficiency in the mineralization of LOS and HDTZ simultaneously. Under optimized conditions of concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  ( $10\text{mg L}^{-1}$ ) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $100\text{mg L}^{-1}$ ), a mineralization percentage of 80% was obtained in 360 minutes of reaction. Effect of photolysis and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  association were avaluated the Dossolved Organic Carbon (DOC) removal was of 10% and 30%, respectively. It was also evaluated the ability to remove DOC in the absence of radiation, Fenton system, the maximum DOC removal of approximately 30% very similar to that observed under conditions of UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . The kinetic study has shown that DOC removal using the LED-assisted photo-Fenton system does not follow peseudo-fist order. Another model describe in the literature that the reaction in two steps: one fast and one slow was using obtaining a  $R^2$  of 0.9987. The energy cost was evaluated using electrical energy in order of magnitude  $\text{m}^3$  recommended by IUPAC (Internation Union of Pure and Applied Chemistry). The value obtained to mineralize 80% of the mixture of LOS and HDTZ at concentration of  $20\text{ mg L}^{-1}$  was  $130\text{ kWh m}^{-3}$ . The results of this research showed that the optimization is important to search the best performance of a treatment system and highlight the use of the desirability function that allows to evaluate simltaneously more than one answer. The LED is a promising technology as it significantly reduces energy costs by promoting the implementation of real wastewater treatment systems. In addition, of photo-Fenton assisted-LED/UV-VIS process has longer durability and is more environmentally friendly, meaning it contains no mercury that is toxic and needs proper disposal.

**Keywords:** photo-Fenton, losartan, hydrochlorothiazide, Doelhart desing.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Formula estrutural da Losartana.....	19
Figura 2- Formula estrutural do metabolito EXP3174.....	19
Figura 3- Formula estrutural da Hidroclorotiazida.....	20
Figura 4- Esquema da caracterização da lâmpada de LED.....	31
Figura 5- Reator fotoquímico utilizado para degradações dos fármacos LOS e HDTZ.....	33
Figura 6- Espectro de emissão da lâmpada de LED na faixa de 300 a 750nm.....	40
Figura 7- Carta de Pareto referente a degradação da LOS.....	42
Figura 8- Superfície de resposta da LOS em função da concentração de $Fe^{2+}$ e $H_2O_2$ obtida a partir do planejamento de Doelhart.....	43
Figura 9- Carta de Pareto referente a degradação da HDTZ.....	43
Figura 10- Superfície de resposta da HDTZ em função da concentração de $Fe^{2+}$ e $H_2O_2$ obtida a partir do planejamento de Doelhart.....	44
Figura 11- Valores preditos das desejabilidades individuais e globais na otimização dos dados utilizando o planejamento de Doelhart.....	46
Figura 12- Superfície de resposta dos fármacos em conjunto gerado a partir da função desejabilidade.....	47
Figura 13- Cinéticas de degradação dos fármacos simultaneamente nas condições otimizadas ( $10mg L^{-1}$ de $Fe^{2+}$ e $100mg L^{-1}$ de $H_2O_2$ ) .....	48
Figura 14- Gráfico consumo de peróxido de hidrogênio.....	49
Figura 15- Modelo usado para descrever a reação cinética.....	52
Figura 16- Comparação dos valores experimentais em função dos valores teóricos do modelo.....	53

## LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1- Rotas de fármacos no meio ambiente.....	17
Fluxograma 2- Sistema de tratamento de água residuária.....	23

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Contaminantes emergentes de acordo com sua categoria, classes e fontes.....	15
Tabela 2- Propriedades físico-químicas da LOS e HDTZ.....	21
Tabela 3- Processos oxidativos avançados comumente usados.....	24
Tabela 4- Matriz de Doelhart para duas variáveis.....	34
Tabela 5- Valores originais e valores codificados para aplicação do planejamento de Doelhart.....	35
Tabela 6- Matriz experimental planejamento dos fármacos LOS e HDTZ.....	41
Tabela 7- Análise da variância para o fármaco LOS.....	45
Tabela 8- Análise da variância para o fármaco HDTZ.....	45
Tabela 9- Porcentagem de mineralização da mistura de fármacos nos processos estudados...	49
Tabela 10- Propriedades das lâmpadas de mercúrio e LED.....	51
Tabela 11- Ordens de reação e suas respectivas constantes.....	52
Tabela 12- Parâmetros obtidos a partir do modelo cinético.....	53
Tabela 13- Energia requerida baseada em POA.....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ETEs	Estações de Tratamento de Esgoto
POA	Processos Oxidativos Avançados
LOS	Losartana
HDZT	Hidroclorotiazida
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
UV	Ultravioleta
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
EE/O	Energia Elétrica por Ordem (EE/O)
LED	Light Emitter Diode
COD	Carbono Orgânico Dissolvido

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>14</b>
2.1	RECURSOS HÍDRICOS E A POLUIÇÃO	14
2.2	CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE	15
2.2.1	Anti-Hipertensivos	18
2.3	PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO	21
2.3.1	Processos Oxidativos Avançados (POA)	23
2.3.2	Processo Fenton	24
2.3.3	Processo foto-Fenton	25
2.3.4	Lâmpadas de LED	27
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>29</b>
3.1	OBJETIVO GERAL	29
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>30</b>
4.1	REAGENTES E SOLUÇÕES	30
4.2	ANÁLISE POR CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD)	30
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA LÂMPADA	30
4.3.1	Espectro de emissão	30
4.3.2	Actinometria	31
4.4	ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO	32
4.5	PLANEJAMENTO DE DOEHLERT	33
4.6	DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL	35
4.7	ESTUDOS CINÉTICOS	36
4.8	CONSUMO ENERGÉTICO	36
<b>5</b>	<b>TRATAMENTO E DESCARTE DE RESÍDUOS</b>	<b>38</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>39</b>
6.1	CARACTERIZAÇÃO DA LÂMPADA DE LED	39
6.2	PLANEJAMENTO DOELHERT	41
6.3	ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO	47
<b>7</b>	<b>ESTUDOS CINÉTICOS</b>	<b>52</b>
<b>8</b>	<b>CUSTO ENERGÉTICO</b>	<b>55</b>
<b>9</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>57</b>
	REFERÊNCIAS	58

## 1 INTRODUÇÃO

No século XX a cura e a prevenção das enfermidades eram feitas pelo uso de substâncias presentes em plantas e as substâncias químicas era totalmente desconhecida. Chegando ao fim da segunda guerra os países da Europa estavam destruídos, quando o desenvolvimento econômico ganhou força alguns setores industriais tiveram um grande avanço. Então, por volta de 1940 aconteceu a descoberta de inúmeros fármacos possibilitando a cura de doenças que para a época eram letais proporcionando melhores condições de vida para a população. Em consequência disso, durante esse século a expectativa de vida que era menor que quarenta anos de idade passou para sessenta e cinco anos, e assim, a população cresceu desordenadamente, produzindo grandes quantidades de resíduos tanto domésticos quanto industriais. Por volta de 1970 intensificou a preocupação pela contaminação ambiental por compostos xenobióticos que são consideravelmente prejudiciais à saúde humana, animal e aquática. Dentre os compostos xenobióticos, os fármacos vêm ganhando maior notoriedade, devido as suas características de resistência no meio ambiente e baixa biodegradabilidade e por estarem associado a certos tipos de cânceres (AMÉRICO, 2013; MELO; RIBEIRO; STORPIRTIS, 2006; SILVA; COLLINS, 2011).

Desde o início do seu desenvolvimento em 1940 até hoje os fármacos vêm sendo empregados não só na medicina humana, mas também, na medicina veterinária. Após a sua administração 50 a 90% dos medicamentos são excretados na forma inalterada ou na forma de metabólitos, tornando-se a principal forma de contaminação. Estas substâncias também podem chegar as Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), pelo descarte de medicamentos no lixo doméstico ou descarte de resíduos industriais, seguindo para o aterro sanitário. Outra forma de contaminação é a utilização de esterco por agricultores para preparar a terra para o plantio, levando a possível contaminação de águas superficiais e solos (BILA; DEZOTTI, 2003; MELO et al., 2009; RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Essas substâncias farmacêuticas eventualmente vêm sendo detectadas em (ETEs), em concentrações de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ . Com o desenvolvimento de novas técnicas analíticas foi possível fazer a detecção desses compostos nessas concentrações. Apesar de serem encontrados em concentrações muito baixas já se tem relatos os vários efeitos negativos aos organismos (BILA; DEZOTTI, 2003; FABER et al., 2014; PUCKOWSKI et al., 2016).

Os processos convencionais de tratamento de água e efluentes não se mostram eficientes na total remoção dessas substâncias, por isso, nos últimos anos esses compostos denominados contaminantes emergentes vêm sendo estudados (SILVA; COLLINS, 2011).

Como esses compostos passam pelos tratamentos convencionais sem serem degradados é importante o estudo de novos métodos de tratamento a fim de aprimorar as formas de tratamentos já existentes (DURIGAN; VAZ; PERALTA-ZAMORA, 2012; NAPOLEÃO et al., 2015). Os Processos Oxidativos Avançados (POA), são processos alternativos que vem sendo bastante estudados nos últimos anos, pois de maneira geral, permitem a rápida degradação de contaminantes. Esses processos são caracterizados pela formação de radical hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ ), que é altamente oxidante. A formação do radical hidroxila pode ocorrer de diversas maneiras, por exemplo, pela reação com ozônio, peróxido de hidrogênio, com irradiação ultravioleta (UV) ou visível e pelo uso de catalisadores (PERINI et al., 2018; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

Dentre os (POAs), o processo foto-Fenton destaca-se pela sua simplicidade uma vez que a reação acontece com a combinação de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Com a decomposição de peróxido de hidrogênio ocorre a formação de radicais hidroxilas e a reação é acelerada em presença de radiação ocorrendo a degradação de compostos orgânicos. As lâmpadas geralmente utilizadas na degradação via sistema foto-Fenton são as de vapor de mercúrio que são relativamente eficientes, mas com uma série de desvantagens. Ainda, é possível utilizar a radiação solar substituindo assim as lâmpadas, por se tratar de energia renovável pode-se obter resultados promissores mas, levando em conta que a radiação solar não é obtida na mesma intensidade por toda a extensão do país e durante todo o ano, o processo pode ser comprometido. (LIMA et al., 2017; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017; ROMERO et al., 2016; SANTOS et al., 2015; VELOUTSOU; BIZANI; FYTIANOS, 2014)

Portanto, neste estudo será avaliada a eficiência do processo foto-Fenton assistido por fonte de radiação de lâmpada de LED-visível na degradação de fármacos que são bastante utilizados para o tratamento de doenças cardiovasculares e de forma associada, sendo estes, losartana (LOS) e a hidroclorotiazida (HDZT). As lâmpadas de LED (*Light Emitter Diode*) são um avanço tecnológico que vem ganhando destaque pelas vantagens associadas a questão ambiental, pois são lâmpadas de alta durabilidade e que consomem menos energia e seu descarte é menos agressivo ao meio ambiente em comparação com as lâmpadas de vapor de mercúrio o que torna relevante a avaliação do sistema foto-Fenton assistido por lâmpadas de LED.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 RECURSOS HÍDRICOS E A POLUIÇÃO

A água é um recurso natural e essencial para a vida humana e para o funcionamento dos ecossistemas. O relatório de 1988 da Comissão Mundial sobre Meio Ambiente relata a preocupação da poluição dos recursos disponível para a sobrevivência da humanidade. Os dados mostraram que a poluição não é mais uma preocupação do futuro, pois as consequências causadas nos recursos naturais estão cada vez mais evidentes. Logo, os fatores que contribuem para a falta de água potável e o déficit de saneamento são os desafios que terão de ser superados no decorrer do século XXI (SILVA; HERREROS; BORGES, 2017).

A água está distribuída no planeta da seguinte forma: a maior parte é salgada (97,5%), outra parte está localizada em regiões de difícil acesso (2,493%), sobrando apenas uma pequena parte que é para o consumo humano (0,007%) (MACHADO, 2003). O Brasil é um país privilegiado, pois possui 13% da água doce disponível do planeta. Entretanto, a distribuição da água e populacional é de forma desigual, ou seja, a maior parte da população está concentrada na região que apresenta menor disponibilidade de abastecimento de água (AUGUSTO et al., 2012).

Com o êxodo rural as cidades cresceram rapidamente e a falta de infraestrutura fez com que as atividades humanas comprometessem a qualidade da água tornando-a limitada (ALBERTO; LEITÃO, 2008). E na atualidade os impactos causados como a poluição de mananciais, impermeabilização do solo, desmatamentos, assoreamento dos rios, e outras interferências do ser humano estão contribuindo para a contaminação das águas e o desequilíbrio dos ecossistemas (FREITAS; ORTIGARA, 2017).

Diante do problema da escassez de água e o aumento da poluição as consequências diretamente relacionadas com a saúde são cada vez mais preocupantes, em decorrência do aumento da poluição da água o que conseqüentemente resultou em um aumento de pessoas expostas ao risco de doenças carcinogênicas. Muito do que sabemos dos problemas de saúde causados pela poluição são de dados reportados dos países desenvolvidos, em que os níveis de poluição são relativamente menores em comparação os de com países em desenvolvimento. Os efeitos negativos a saúde relacionada à poluição da água nos países em desenvolvimento é mais crítica. Cerca de 2,3 bilhões de pessoas no mundo têm problemas de saúde relacionados à água. E 2,2 bilhões destas pessoas vivem em países em desenvolvimento (WANG; YANG, 2016).

## 2.2 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

Nas últimas décadas a qualidade de vida da população tem melhorado na maioria dos países devido aos avanços tecnológicos, isso gerou uma série de novos produtos químicos, como os produtos de higiene pessoal, fármacos, agrotóxicos e etc. O aumento do consumo dessas substâncias denominadas “contaminantes emergentes” tem contribuído significativamente para a contaminação ambiental (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014).

Esses contaminantes emergentes são compostos persistentes ao meio ambiente, sendo possível a bioacumulação em tecidos gordurosos, modificando o metabolismo e o comportamento dos seres vivos. Essa exposição mesmo sendo em concentrações baixas promove efeitos adversos para humanos e ecossistemas naturais. Os riscos apresentados pela exposição dessas substâncias são: problemas no sistema reprodutivo, cânceres relacionados ao sistema endócrino, problemas de aprendizagem e comportamento, asma, diabetes, entre outros (BILA; DEZOTTI, 2007; FOTEINIS et al., 2018).

A tabela a seguir apresenta algumas classes de contaminantes emergentes e suas fontes.

Tabela 1 – Contaminantes emergentes de acordo com sua categoria, classes e fontes.

<b>Categoria</b>	<b>Classe</b>	<b>Fonte</b>
<b>Fármacos</b>	Anti-inflamatórios, antibióticos, analgésicos, anticonvulsivos, anti-hipertensivos e outros.	Esgoto doméstico, resíduos industriais, efluentes de hospital e aquicultura
<b>Agrotóxicos</b>	Inseticidas, herbicidas, fungicidas e outros.	Esgoto doméstico, escoamento superficial em áreas agrícolas.
<b>Produtos de higiene pessoal</b>	Fragrâncias, desinfetantes, filtros solares, repelentes e outros.	Esgoto doméstico.
<b>Químicos industriais</b>	Retardantes de chama.	Esgoto doméstico, efluentes industriais.

Fonte – (VETTORELLO et al 2017)

Segundo, Rodriguez-Narvaez et al. (2017) cerca de 3000 substâncias são utilizadas pela indústria farmacêutica para a produção de medicamentos, sendo que, grande parte desses compostos ainda não foram relatados em estudos e nem os seus efeitos no meio ambiente. Como se sabe, os produtos farmacêuticos são amplamente utilizados e a presença desses compostos

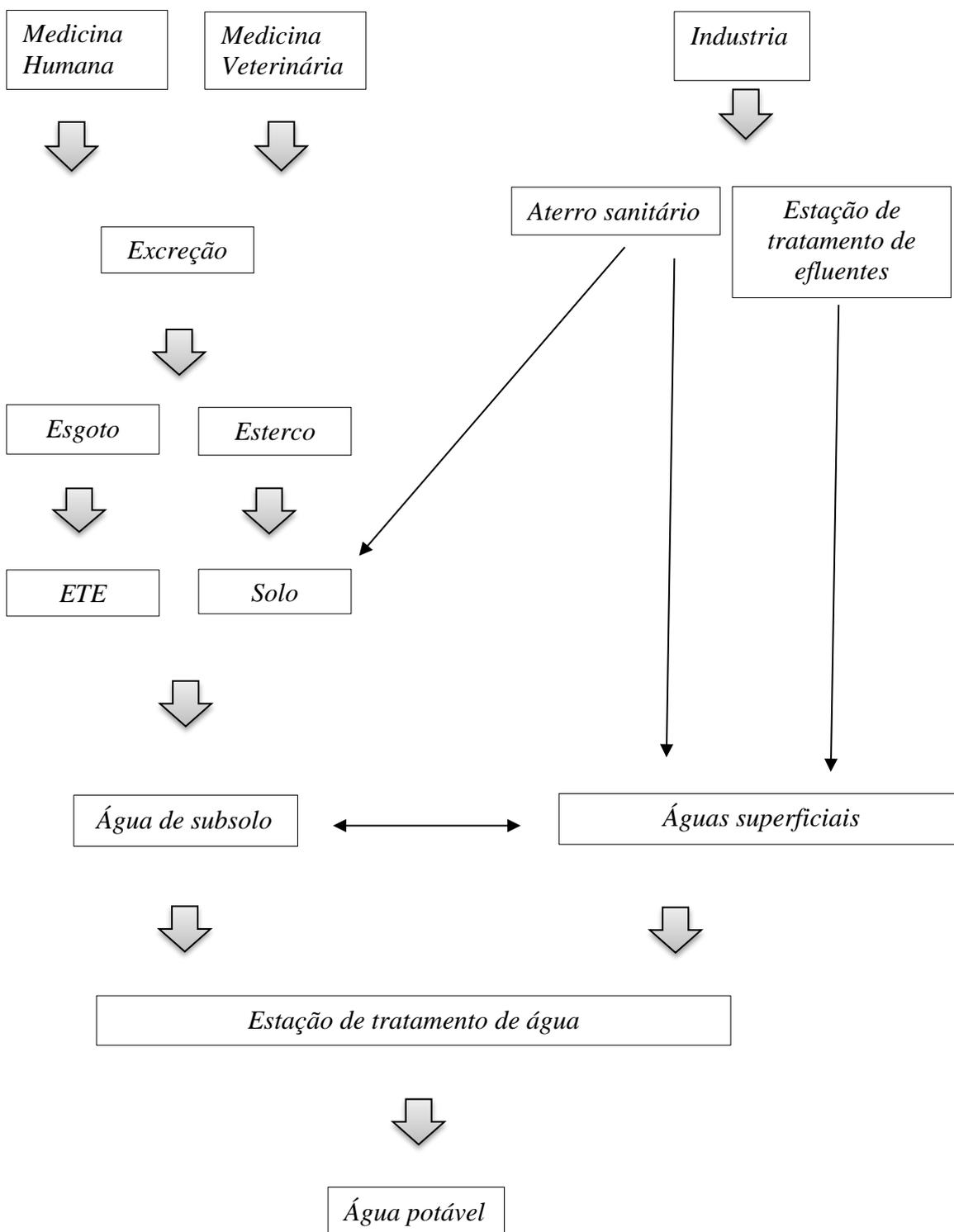
em águas pode causar severos problemas de saúde humana e contribuíram para o desequilíbrio ambiental.

Como já mencionado os fármacos vêm sendo bastante estudados pela comunidade acadêmica nas últimas décadas, por serem frequentemente detectados em estações de tratamento e essa situação acontece devido ao fato que toneladas de fármacos são produzidos e empregados tanto na medicina humana quanto na veterinária (BILA; DEZOTTI, 2003).

Os fármacos são projetados para serem persistentes mantendo duas funções terapêuticas enquanto agem no organismo. Uma vez que o medicamento é administrado ele é excretado na sua forma original ou como metabolitos ativos e conseqüentemente seu destino será a rede de esgoto doméstico, caracterizando assim uma fonte de contaminação. Ainda, existem outros meios de contaminação como descarte no lixo doméstico o qual é destinado para o aterro sanitário. Se esse local não apresentar a estrutura correta para receber esse tipo de lixo essas substâncias presentes podem chegar ao solo. Resíduos industriais ou uso de esterco que agricultores utilizam para correção do solo para plantação são outros meios de contaminação (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

O fluxograma a seguir apresenta algumas possíveis vias que esses fármacos percorrem até chegarem no solo, águas superficiais e subterrâneas e ainda inclui o possível percurso dos contaminantes derivados dos resíduos industriais.

Fluxograma 1 – Rotas de fármacos no meio ambiente.



Fonte – Adaptação de (BILA; DEZOTTI, 2003).

O desenvolvimento de novos fármacos realmente contribuiu para o aumento da expectativa de vida das pessoas, mas em consequência disso, fármacos de diversas funções terapêuticas, como analgésicos, antibióticos, anti-hipertensivos, anti-inflamatórios entre outros, acabam chegando de uma forma ou de outra até o ambiente aquático e o problema de contaminação por fármacos vem sendo relatado em várias partes do mundo (MELO et al., 2009).

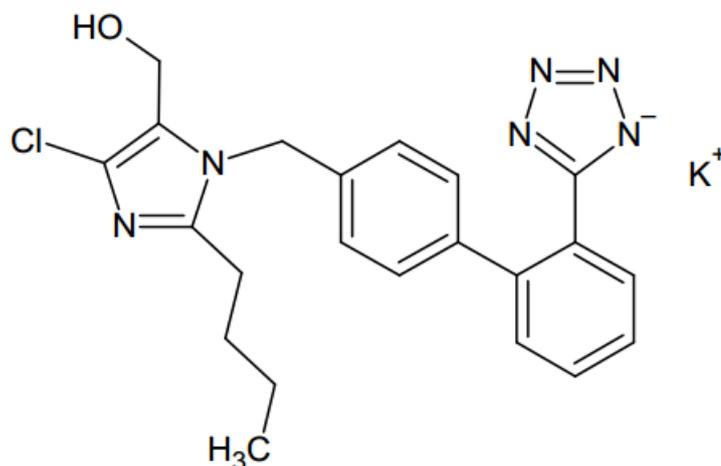
### 2.2.1 Anti-Hipertensivos

De acordo com Mengue et al. (2016), estudos realizados no Brasil no período de setembro de 2013 a fevereiro de 2014 mostram que os anti-hipertensivos são uma classe de medicamentos bastante comercializados e os autores ainda relatam que entre os mais usados estão a LOS e a HDTZ.

Esses medicamentos são utilizados para o controle da pressão arterial, quando esta não é controlada podem ocorrer danos nos vasos sanguíneos provocando acidentes cardiovasculares, cerebrovasculares, insuficiência renal, coronariopatia, insuficiência cardíaca, entre outros. Em 2008 cerca de 17 milhões de pessoas morreram sendo estes casos relacionados com as doenças cardiovasculares e até nos dias de hoje ainda é a maior causa de mortes. Estima-se que serão 23,6 milhões de mortes causadas por essas doenças até o ano de 2030. Considera-se a hipertensão arterial um fator de alto risco por se tratar de uma doença crônica, necessitando um tratamento ao longo da vida com medicamentos e prática de exercícios físicos. Uma série de fatores contribui para o desenvolvimento da hipertensão, sendo elas, uma dieta rica em sal e pouco cálcio e potássio, estresse ou até mesmo herança genética (KATZUNG; MASTERS; TREVOR, 2014; RADOVANOVIC et al., 2014).

Entre os medicamentos mais utilizados no Brasil para o tratamento da hipertensão e da insuficiência cardíaca está a LOS (Figura 1). A LOS é classificada como antagonista do receptor AT1 da angiotensina II, e atua na enzima de conversão da angiotensina I para angiotensina II. A angiotensina II é a principal responsável pela atividade vasoconstritora e de retenção de sódio e água. Com a administração desse medicamento (50mg ao dia), ocorre a diminuição da vasoconstrição e a liberação de aldosterona apresentando resultados eficazes no tratamento (KATZUNG; MASTERS; TREVOR, 2014; RIBEIRO; MUSCARÁ, 2001).

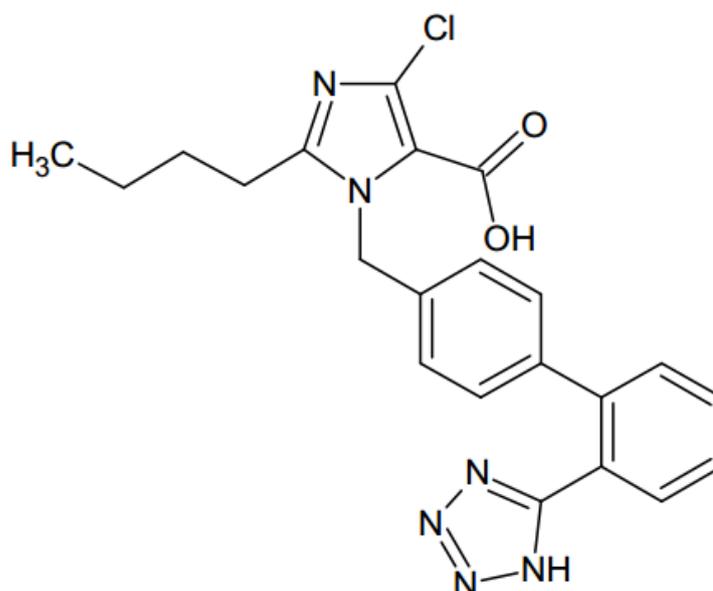
Figura 1- Formula estrutural da Losartana.



Fonte-Autora.

A LOS é bem absorvida no organismo sendo metabolizada havendo a formação de aproximadamente 14 % do metabolito EXP3174 (Figura 2), sendo mais potente que a LOS original e atua no receptor AT1. Após o uso oral o tempo de meia vida da LOS é em torno de 2 horas. Após esse tempo pode-se constatar que 6 % da LOS administrada está presente na urina que corresponde um terço do medicamento. Para o metabolito ativo esse tempo pode variar entre 6 a 8 horas (BURNIER; WUERZNER, 2011; RIBEIRO; MUSCARÁ, 2001).

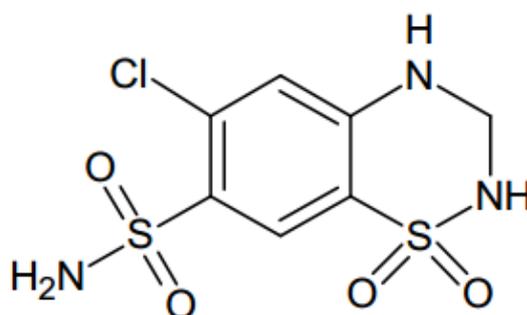
Figura 2- Formula estrutural do metabolito EXP3174.



Fonte-Autora.

De acordo com estudos, medicamentos usados em associação potencializa o tratamento de doenças cardiovasculares do que quando administrados separadamente, por exemplo, a LOS é combinada com os diuréticos tiazídicos, mais especificamente a HDTZ (Figura 3). A HDTZ como a LOS também é absorvida rapidamente no organismo e age no túbulo distal impedindo o cotransporte de sódio e cloreto e aumentando a excreção de sódio, sendo que aproximadamente 50 % da HDTZ é excretada na urina (DEVINENI et al., 2014; HEDAYA; HELMY, 2013).

Figura 3- Formula estrutural da Hidroclorotiazida.



Fonte-Autora.

Estima-se que cerca de 70% dos pacientes hipertensos necessitarão de uma medicação em conjunto para uma maior eficiência do controle pressórico, tendo em vista que os mecanismos fisiopatológicos são difíceis de serem controlados por apenas um medicamento (PÓVOA et al., 2014). Os dois medicamentos citados acima podem causar vários efeitos colaterais como, diarreia, vômito, taquicardia, alteração no humor, falta de apetite e distúrbios endócrinos (SALAZAR et al., 2016; SOUSA et al., 2012).

O deslocamento dessas substâncias no meio ambiente depende das propriedades físico químicas tais como solubilidade e lipofilicidade (OBANDO; ESTELA; CERDÀ, 2008). A medida da lipofilicidade é dada através do coeficiente de partição n-octanol/água ( $K_{ow}$ ), indica a transferência no meio aquático e sua capacidade de bioacumulação e quanto menor for esse valor maior a capacidade de bioacumulação. O coeficiente de adsorção ( $K_{oc}$ ) representa a distribuição de um composto entre o carbono orgânico e água e quanto maior for seu valor maior será a capacidade dele se adsorver em compostos contendo carbono orgânico. A LOS apresenta baixa capacidade de bioacumulação, pois o  $\text{Log } K_{ow}$  é maior que 3 já para a HDTZ esse valor é baixo (-0,07), ou seja, apresenta uma alta capacidade de bioacumulação. Os

coeficientes de adsorção para os respectivos fármacos não foram encontrados (BOUISSOU-SCHURTZ et al., 2014).

A tabela a seguir apresenta mais algumas propriedades físico químicas destes fármacos.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas da LOS e HDTZ.

<b>Nome químico</b>	<b>[2-n-butil-4-cloro-5-hidroximetil-1-((2`-(1H-tetrazol-5-il) (bifenil-4-il) metil) imidazol], potássica (LOS)</b>	<b>6-cloro-3,4dihidro-2H-1,2,4-benzenotiazida-7-sulfonamida (HDTZ)</b>
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>6</sub> O.K	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
<b>Massa molecular</b>	461 g mol <sup>-1</sup>	297 g mol <sup>-1</sup>
<b>pKa</b>	4,9	7,9
<b>Meia vida</b>	2h	5 a 15h
<b>Solubilidade em água</b>	Solúvel	Pouco solúvel

Fonte- (HEDAYA; HELMY, 2013; MARTÍNEZ et al., 2013; SALAZAR et al., 2016)

Em relação a presença desses dois fármacos no meio ambiente os autores Oosterhuis et al. (2013), detectaram esses fármacos em afluentes e efluentes de estação de tratamento de esgoto na Holanda em concentrações de 0,79 µg L<sup>-1</sup> e 0,09 µg L<sup>-1</sup> para a LOS e 1,49 µg L<sup>-1</sup> e 1,46 µg L<sup>-1</sup> e 1,01 µg L<sup>-1</sup> para HDTZ. Também os autores Bouissou-Schurtz et al. (2014), relatam a presença desses fármacos em recursos hídricos da França em concentração de 0,011 µg L<sup>-1</sup> para LOS e 0,048 µg L<sup>-1</sup> para HDTZ.

Desta forma, o desenvolvimento de métodos para degradar estes compostos tem ganhado espaço entre os pesquisadores conforme já mencionado. Assim, o POA tem sido empregado para degradar esses compostos e assim minimizar os efeitos tóxicos e manter o equilíbrio no meio ambiente.

### 2.3 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO

A poluição ambiental nas últimas décadas vem sendo discutida em vários países, devido ao aumento populacional. Decorrente disso, para atender as necessidades da população toneladas de resíduos perigosos são gerados pelas indústrias, e isso, é motivo de preocupação de forma geral e em especial a poluição das águas. (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Além dos resíduos gerados pelas indústrias há outro fator que contribui para a poluição das águas e assim, comprometendo a sua qualidade. De acordo com dados do IBGE (2008), o

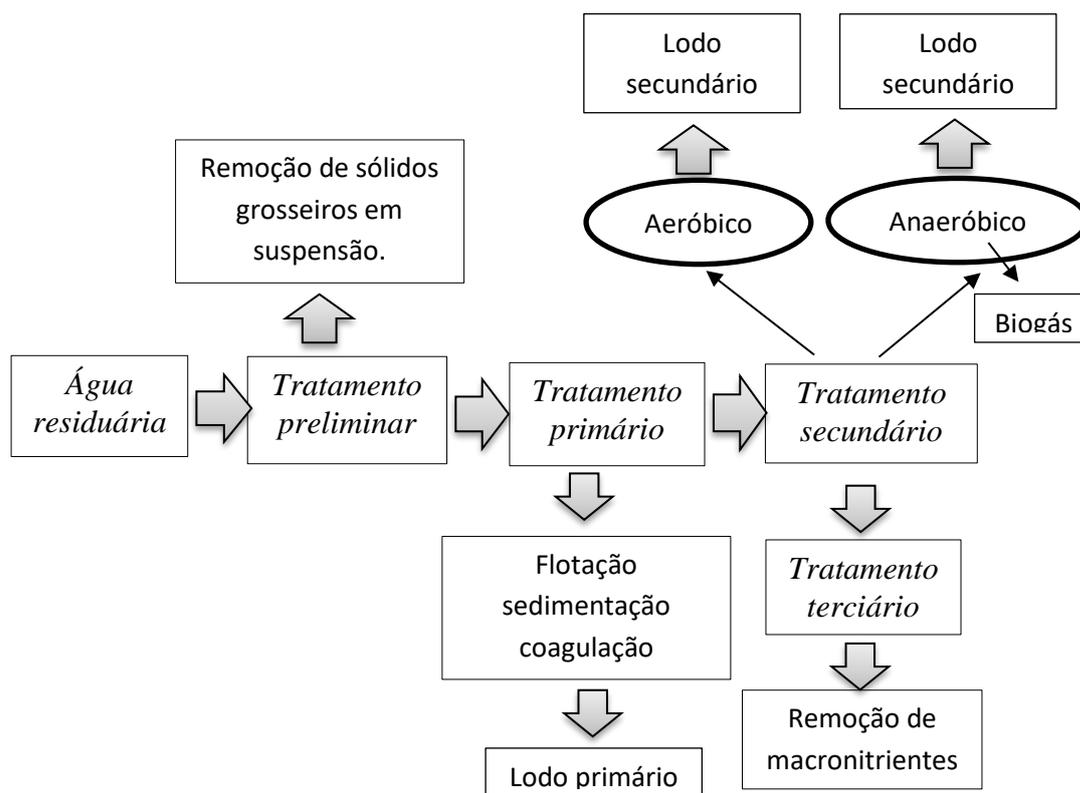
fornecimento de saneamento básico no Brasil é precário, dos 55,2 % municípios brasileiros que apresentam sistema de coleta de esgoto, apenas 28,5% efetuam o tratamento, sendo assim, grande parte do esgoto gerado é lançado na forma *in natura* em rios (HRYSYK; TIBURTIUS; FUJIWARA, 2017)

Dos 28,5 % que realizam o tratamento de esgoto utilizam tecnologias convencionais de tratamento, o mesmo tratamento é utilizado para o tratamento de águas e efluentes industriais. O tratamento convencional é dividido em dois grupos: são baseados nos processos físico-químicos e biológicos. Nos métodos físico-químicos, ocorre apenas a transferência de fase. Este é um processo bastante utilizado para remoção de contaminantes, por se tratar de uma técnica simples, esses por diminuem o volume do meio contaminado, mas os contaminantes presentes não são destruídos. Esses processos são caracterizados pela precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, centrifugação, evaporação, etc. (BENINI et al., 2016; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os tratamentos baseados nos processos biológicos estão divididos em aeróbicos e anaeróbicos. Esses tratamentos podem ser usados para tratar grandes quantidades com custo relativamente baixo. Nas reações de processo aeróbico a matéria orgânica é transformada em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e nos processos anaeróbicos a matéria orgânica é transformada em gases ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ). A principal desvantagem desses processos de tratamento é a quantidade de lodo gerado (CALIJURI; CUNHA; FORESTI, 2013).

A seguir são apresentadas as etapas de um sistema de convencional de tratamento de águas residuárias, sendo o procedimento semelhante para o tratamento de esgoto sanitário baseado nos tratamentos físico-químicos e biológicos.

Fluxograma 2- Sistema de tratamento de água residuária.



Adaptado de - (CALIJURI et al., 2013)

Esses tratamentos devem cumprir as exigências da legislação quanto ao lançamento de efluentes e serem eficientes para obter níveis de remoção consideráveis de sólidos totais, em suspensão e matéria orgânica, que é estabelecida pela relação de Demanda Bioquímica de Oxigênio/Demanda Química de Oxigênio (DBO/DQO) (CALIJURI; CUNHA; FORESTI, 2013).

Os tratamentos convencionais de águas residuárias e de esgoto citados acima não conseguem remover esses contaminantes completamente. De acordo com (HRYSYK; TIBURTIUS; FUJIWARA, 2017), muitos fármacos de relevância são parcialmente removidos (remoção menor que 10%) podendo ainda serem levemente modificados sendo liberados na forma hidrolisada ou conjugada.

### 2.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados apresentam-se como uma alternativa eficiente para a remoção desses fármacos. Esses processos caracterizam-se pela geração do radical hidroxila (HO<sup>•</sup>) que é altamente oxidante, ocorrendo rápida degradação transformando os contaminantes

em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos (GIMENO et al., 2016). Há várias maneiras de produzir esses radicais hidroxila com o uso de oxidantes fortes para promover as reações, tais como, ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores como dióxido de titânio, óxido de zinco e irradiação ultravioleta. (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os POAs são classificados como processos homogêneos e heterogêneos e que podem ainda ser combinados a uma fonte luminosa como pode ser visto na tabela a seguir.

Tabela 3- Processos Oxidativos Avançados comumente usados.

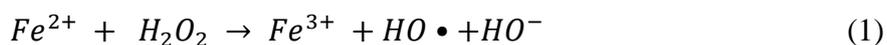
<b>Processo</b>	<b>Homogêneo</b>	<b>Heterogêneo</b>
<b>Com irradiação</b>	O <sub>3</sub> /UV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV Foto-Fenton	Fotocatálise heterogênea Ti O <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV
<b>Sem irradiação</b>	O <sub>3</sub> / HO• O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Reativo de Fenton	O <sub>3</sub> /Catalisador

Fonte-(FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

### 2.3.2 Processo Fenton

Dentre os vários processos que podem ser utilizados como mostrado na tabela 3 o processo Fenton se destaca pela sua simplicidade, empregando reagentes de custo relativamente baixos e que não apresentam toxicidade nas concentrações usadas (SABER et al., 2014).

Para que a reação de Fenton ocorra deve-se combinar peróxido de hidrogênio com íons ferrosos em pH ácido sem a presença de luz para a formação dos radicais hidroxilas (Equação 1). Nestas condições radicais hidroxilas são gerados da reação dos íons ferrosos com peróxido de hidrogênio que degradam os compostos orgânicos por reações redox (LIMA et al., 2017).



Os íons férricos (Fe<sup>3+</sup>) formados também podem ser utilizados para decompor o peróxido de hidrogênio formando o radical hidroperoxila (HOO•) e íons ferrosos (Equação 2), apresentando uma reação similar ao processo Fenton (CHENG et al., 2016).



As variáveis que determinam a eficiência do processo Fenton são a concentração de peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e a faixa de pH que melhor ocorre a reação é de 2,5 a 3. Esses fatores quando não monitorados comprometem a eficiência do processo Fenton, por exemplo, em pH superior a 3 ocorre a precipitação de íons férricos o que interfere na reação com o peróxido de hidrogênio. Em valores inferiores os radicais hidroxilas podem ser sequestrados, pois o meio possui alta concentração de  $H^+$  gerando água como produto (Equação 3) (MELO et al., 2009).



Os radicais hidroxilas também podem reagir com o peróxido de hidrogênio e o produto formado dessa reação é o radical hidroperoxila (Equação 4), porém o radical hidroperoxila apresenta menor potencial de redução comparado com o radical hidroxila, sendo uma reação pouco favorável e assim a eficiência do sistema dos sistema é comprometida. Isso ocorre quando o meio apresenta excesso de peróxido de hidrogênio e a concentração de íons férricos estão elevadas, sendo uma reação mais lenta em relação a decomposição de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; NOGUEIRA et al., 2007).

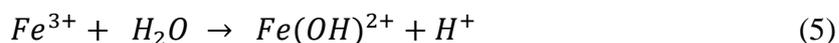


Li et al. (2012) avaliaram a eficiência do processo Fenton para degradação de fármacos e produtos de higiene pessoal em nível traço. A quantidade de carbono orgânico dissolvido foi verificada a partir dos experimentos variando a concentração de  $Fe^{2+}$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e uma razão molar de  $H_2O_2/Fe^{2+}$  (2,5). Foi verificado uma diminuição de carbono orgânico dissolvido de  $9,6 \text{ mg L}^{-1}$  para  $6,8 \text{ mg L}^{-1}$  apresentando 17% de remoção nos primeiros 4 minutos de reação.

### 2.3.3 Processo Foto-Fenton

A reação de Fenton pode ainda, ser potencializada quando há a combinação com uma fonte de energia UV ou visível, acelerando o processo de degradação dos compostos orgânicos. Essa energia fornecida as espécies hidroxiladas presentes no meio, com faixa de absorvância

entre 300 a 400 nm (Equação 5), conduz a reação de redução do íon  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  (Equação 6), reagindo com o peróxido de hidrogênio e dando sequência na reação. Essa combinação entre os reagentes de Fenton e fonte de energia é denominada como processo foto-Fenton (JIMÉNEZ et al., 2019; NOGUEIRA et al., 2007).



Veloutsou et al. (2014) estudaram a decomposição dos fármacos atenolol e metropolol via sistema foto-Fenton. Determinadas as melhores condições para a degradação dos respectivos compostos via superfície de resposta, a concentração dos experimentos finais utilizada para o ferro foi de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  para o atenolol e de  $2,8 \text{ mg L}^{-1}$  para o metropolol para  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ . Após um minuto de reação não foram detectados mais os compostos iniciais com uma grande taxa de subprodutos sendo necessário um tempo maior aproximadamente 150 min para a completa mineralização.

Perini et al. (2018) também estudaram a simultânea degradação de antibióticos via processo foto-Fenton sobre radiação ultravioleta germicida. A concentração do íon  $Fe^{3+}$  usada foi de  $0,56 \text{ mg L}^{-1}$  e de  $H_2O_2$  de  $17 \text{ mg L}^{-1}$  em pH natural 7.4. Como a concentração do ferro era baixa os autores usaram citrato que atua como ligante polidentado mantendo o ferro solúvel. O processo foto-Fenton conduzido na presença do citrato promoveu a degradação dos antibióticos abaixo do limite de detecção.

Os autores Verma e Haritash (2019), investigaram a degradação da amoxicilina usando Fenton, foto-Fenton, solar foto-Fenton, sono-Fenton e sono foto-Fenton. As condições de  $Fe^{2+}$  ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $H_2O_2$  ( $375 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram usadas nas condições otimizadas durante os tratamentos. A completa degradação do antibiótico foi observada quando ao processo de Fenton foi acoplado com uma fonte luminosa. Observou-se que em 3,5 min e 9 min durante o processo foto-Fenton e solar foto-Fenton houve a completa degradação, respectivamente.

O processo foto-Fenton traz uma série de vantagens, como a utilização de reagentes atóxicos, capacidade de tratamento de grandes quantidades de matéria orgânica e como as espécies  $Fe(OH)^{2+}$  absorvem na região do visível possibilita a utilização da luz solar o que se torna interessante por se tratar de uma fonte de energia renovável em grande parte do território nacional (ARAÚJO et al., 2016; NOGUEIRA et al., 2007).

Entretanto, o processo foto-Fenton também apresenta desvantagens tais como, acidificação do meio, adição de íons ferrosos e sua posterior remoção, geração de lodo devido a precipitação de hidróxido de ferro. Apesar da energia solar baratear o processo pode haver inconvenientes como a incidência de energia solar não ser contínua em algumas regiões do país em determinadas épocas do ano e a variação de intensidade da luz ao longo do dia. Por isso, para suprir esse problema uma alternativa é o uso de energia artificial para o processo foto-Fenton (ARAÚJO et al., 2016; LUCENA; ROCHA, 2015).

#### 2.3.4 Lâmpadas de LED

A radiação mais comumente usada para o desenvolvimento do processo foto-Fenton é a UV. Na literatura há vários estudos do processo foto-Fenton para remoção de diversos compostos. Os autores Martins et al. (2011) estudaram a aplicação do processo Fenton e foto-Fenton no tratamento de efluente têxtil com uma fonte de energia proveniente de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, 80 W. Para o processo de Fenton a melhor eficiência se deu em pH 3 obtendo uma porcentagem de remoção de 86,2% em 120 minutos de reação. Já para o processo foto-Fenton na mesma condição do processo de Fenton houve 84,6% de remoção em 20 minutos de reação somente. Conseqüentemente o processo foto-Fenton se mostrou mais eficiente na remoção da cor do efluente.

Shemer et al. (2006) também avaliaram a os efeitos do processo de Fenton e foto-Fenton do fármaco metronidazol. Foram utilizadas duas fontes de energia UV, lâmpada de baixa pressão de mercúrio (LP) e de media pressão de mercúrio (MP), comparando a eficiência de ambas as lâmpadas, foi verificado uma taxa de remoção de 60 a 65 % da concentração inicial do fármaco em 2,5 minutos de tratamento obtendo-se resultados similares. Porém, em comparação dos processos Fenton e foto-Fenton houve um aumento de 20 % para o segundo processo, sendo mais eficiente para a remoção do fármaco metronidazol.

As lâmpadas de vapor de mercúrio têm uma serie de desvantagens, como a baixa capacidade de transformar energia elétrica em luz útil, resultando em um alto consumo de energia. Também, em sua composição contem mercúrio tóxico, e sua vida útil é menor que 12.000 horas, dificultando o descarte desse tipo de resíduo (MARTÍN-SÓMER et al., 2017).

No entanto, as lâmpadas desde a sua invenção foram sendo modificadas obtendo melhores resultados energéticos e custo benefício. Foi quando em 1993 foi introduzido ao mercado os LEDs oferecendo ao consumidor economia, durabilidade, eficiência energética e menor impacto ambiental. O único inconveniente apresentado no uso dos LEDs é o seu alto custo, mas

seu uso reverte em economia e energia, superando o consumo das lâmpadas convencionais (KUMAR et al., 2019; WANDERLEY, 2014).

Os LEDs são diodos semicondutores construídos a base de silício e germânio, quando uma junção p-n é polarizada ocorre a recombinação de elétrons e lacunas, e assim, convertem corrente elétrica em luz visível a olho nu. O processo da emissão de luz através de uma corrente elétrica é caracterizado como eletroluminescência (CASTILHO; MORETTO, 2011).

Santos et al. (2015) analisaram a eficiência da lâmpada de LED com relação as convencionais. Para estabelecer a eficiência luminosa é necessário medir o fluxo luminoso (lumens) e a potência elétrica consumida (Watts). Com o resultado obtido do seguinte estudo foi possível observar que a lâmpada de LED estudada teve um padrão de consumo de energia, chegando a 93,35% mais econômica em comparação com as lâmpadas incandescentes e fluorescentes. Como as lâmpadas de LED podem ser utilizadas 50.000 horas aproximadamente essa durabilidade se torna interessante para reduzir a poluição ambiental provocada por esse tipo de resíduo.

Dentro deste contexto, torna-se importante a realização de estudos para avaliar a capacidade de utilizar reatores assistidos por lâmpadas de LEDs na remoção de fármacos em águas residuárias contribuindo para o estabelecimento de tecnologias de menor custo e mais ambientalmente corretas.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal é avaliar a capacidade do processo foto-Fenton na mineralização da Losartana e Hidroclorotiazida utilizando um reator em batelada assistido por lâmpada de LED.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar a lâmpada de LED via actinometria e por um espectrofotômetro para obtenção do espectro de emissão;
- ✓ Avaliar as variáveis relevantes para a degradação da losartana e hidroclorotiazida utilizando-se planejamento Doehlert e a função desejabilidade;
- ✓ Avaliar a eficiência na mineralização da losartana e hidroclorotiazida dos seguintes processos: fotólise, UV-VIS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton nas condições otimizadas determinadas através da função desejabilidade;
- ✓ Verificar a existência de peróxido de hidrogênio residual após o processo de tratamento;
- ✓ Calcular a energia requerida (EE/O) pela equação recomendada pela IUPAC;

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Para a realização dos experimentos de degradação foram utilizados:

Os fármacos utilizados (LOS e HDTZ) foram provenientes da indústria farmacêutica localizada no estado do Paraná.

As soluções de fármacos foram preparadas em água ultrapura na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup>.

Peróxido de hidrogênio (Neon, 50%), utilizado para a produção de HO<sup>•</sup>

Solução de Sulfato Ferroso P.A (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) (Vetec, 99% pureza), foi utilizado para preparar soluções de Fe<sup>2+</sup>.

Solução de Bissulfito de sódio (Biotec, 58,5% pureza), foi utilizado para parar a reação de Fenton e foto-Fenton.

Outros reagentes utilizados foram de grau analítico.

### 4.2 ANÁLISE POR CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD)

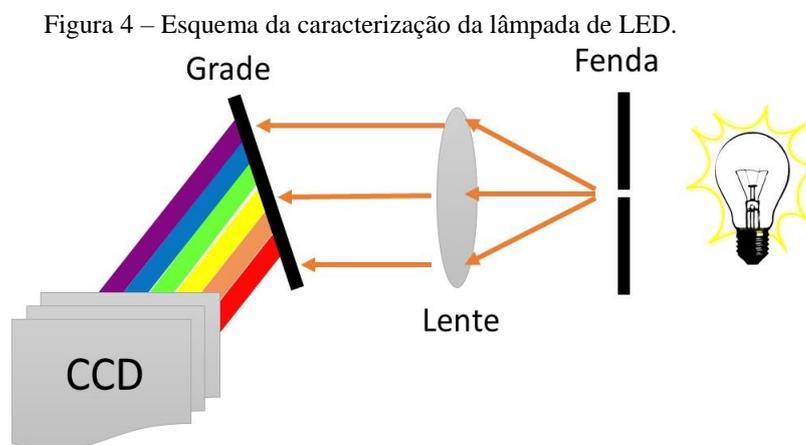
A capacidade de mineralização das amostras foi avaliada empregando a análise de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), utilizando um equipamento da Shimadzu TOC-L CSH. A faixa de trabalho utilizada foi de 5 a 200 mg L<sup>-1</sup> com um R<sup>2</sup> = 0,999, LD de 2mg L<sup>-1</sup> e LQ de 5 mg L<sup>-1</sup> e RDS de 2% As análises foram realizadas na Universidade Estadual de Ponta Grossa no laboratório multiusuários C-LABMU.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DA LÂMPADA

#### 4.3.1 Espectro de emissão

A determinação do espectro de emissão da lâmpada de LED foi baseada na análise por feixe transmitido. Os experimentos foram realizados na Universidade Estadual de Ponta Grossa através de um espectrômetro Firefly 4000. A lâmpada foi posicionada de forma que luz incidida atravessa uma fenda de 200µm até incidir em uma lente convergente, essa lente refrata esse raio de luz até uma grade de difração de 1000 linhas por milímetro. Então, o feixe de luz inicial dá origem a vários feixes difratados gerando múltiplos comprimentos de onda, onde esses feixes são capturados por uma câmara CCD (Charge-Coupled Device/Dispositivo de Carga Acoplada)

quantificando a intensidade relativa de cada comprimento de onda resultando no espectro de luz (Figura 4) HECHT, E et al. (2016).



Fonte: Autora

#### 4.3.2 Actinometria

Para a quantificação de fótons incidentes no reator durante os experimentos de degradação foi utilizado o actinômetro de Parker de acordo com a literatura (HEATH, 1956; KUHN; BRASLAVSKY; SCHMIDT, 2007) e envolve a mediação da intensidade da luz incidente por meio de uma reação química.

A síntese do sal actinômetro de Parker  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  foram preparadas as soluções de  $FeCl_3$  e de  $K_2C_2O_4$ . Para a solução de cloreto de ferro (III) foram adicionados 0,4g de  $Fe^{3+}$  para cada mililitro de água sendo está aquecida até  $60^\circ C$ . Para a solução de oxalato de potássio ( $K_2C_2O_4$ ) foram adicionados 12 g em 20 mL de água também aquecendo a solução até  $60^\circ C$ . As soluções foram misturadas ainda aquecidas. Após certo tempo quando as soluções estavam na temperatura ambiente foram deixadas em banho de gelo, resfriando-a até  $0^\circ C$  para a recristalização total do sal  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ . Para filtrar o produto foi utilizado um funil de Buchner, e o sal foi lavado com uma pequena quantidade de água e por fim com metanol em temperatura mais baixa para retirada de excesso de água. O sal  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  foi colocado em um dessecador sem a incidência de luz.

Para o procedimento da actinometria com ferrioxalato de potássio foram utilizadas as soluções de ferrioxalato de potássio  $0,006 \text{ mol L}^{-1}$ , para qual foram adicionados 2,95 g de sal em 800 mL de água, mais 100 mL de ácido sulfúrico completando o volume final de 1 L. Tampão de acetato de sódio também foi preparado a partir da mistura de 600 mL de uma solução

de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de NaCH<sub>3</sub>COO e 360 mL de ácido sulfúrico 0,50 mol L<sup>-1</sup> completando para o volume de 1 L.

A solução actinométrica foi colocada no reator de 250 mL e irradiada por 3 minutos. Em um balão volumétrico de 10 mL foram adicionados 2,5 mL do tampão de acetato e 1 mL de uma solução de 0,12 % de 1,10-fenantrolina, juntamente com 2 mL da solução irradiada e diluída para 10 mL com água ultrapura. As soluções preparadas foram deixadas em repouso cerca de 1 hora, então as absorvâncias foram medidas no comprimento de onda de 510 nm.

Os resultados obtidos da actinometria empregando a solução de ferrioxalato de potássio irradiada utilizando uma lâmpada de LED foram calculados pela Equação 7 referente a intensidade incidente;

$$I = \frac{\Delta A \cdot V_2 \cdot V_3}{\varepsilon \cdot d \cdot \phi_1 \cdot t \cdot V_1} \quad (7)$$

Onde:

$\Delta A$ = diferença entre a absorvância da solução irradiada e da absorvância do branco;

$V_1$ = Volume da solução de actinômetro irradiada em mL;

$V_2$ =Volume da alíquota de solução irradiada para análise;

$V_3$ =Volume final da solução do balão de 10mL;

$\varepsilon$ = Coeficiente de extinção molar do íon complexo;

$d$ = Caminho óptico da cubeta;

$\phi_1$ =Rendimento quântico do íon formado Fe<sup>2+</sup> no valor de comprimento de onda irradiado;

$t$ = Tempo em que a solução foi irradiada;

#### 4.4 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO

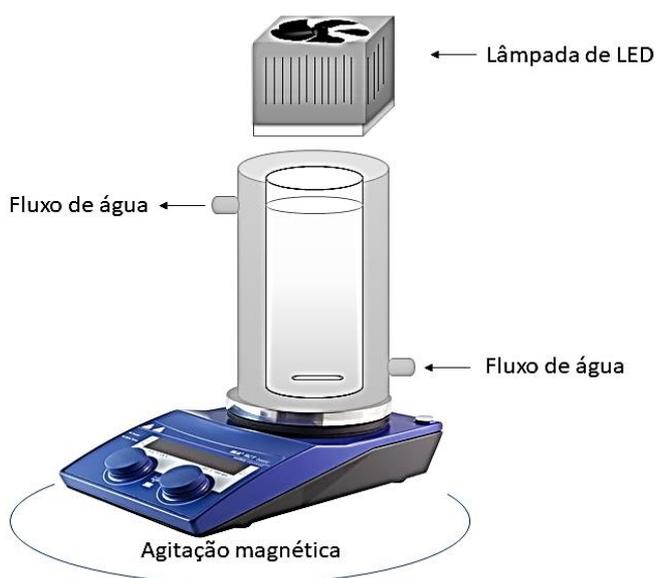
Os estudos de degradação dos fármacos foram realizados utilizando um reator de bancada como mostra a Figura 5.

A solução de fármaco na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> foi preparada e o pH foi corrigido para 3. Então, a solução foi adicionada no reator de capacidade de 250mL, mantido sob agitação magnética. A temperatura foi mantida a temperatura ambiente para evitar a decomposição de peróxido de hidrogênio. A fonte de radiação foi gerada por uma lâmpada de LED-visível (45000 lumens), de 50 W posicionada a 1cm acima da solução.

Em tempos de reação pré-determinados foram retiradas alíquotas de 50 mL e submetidas a avaliação da remoção do COD.

A solução de bissulfito de sódio 10% foi utilizado para consumir o peróxido de hidrogênio e assim parar a reação de Fenton.

Figura 5 – Reator fotoquímico utilizado para degradações dos fármacos LOS e HDTZ.



Fonte- Autora.

#### 4.5 PLANEJAMENTO DE DOEHLERT

O planejamento por matriz de Doehlert que apresenta algumas vantagens aos demais planejamentos experimentais de segunda ordem. Esse planejamento descreve um domínio circular para duas variáveis, cujo os pontos são espaçados igualmente permitindo uma análise detalhada na região estudada necessitando de um menor número de experimentos. A quantidade de experimentos necessários é dada pela Equação (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

$$N = k^2 + k + cp \quad (8)$$

Onde;

N= Experimentos necessários;

k= Número de variáveis;

cp= Réplicas no ponto central;

Para chegar a uma região ótima esse tipo de planejamento permite a construção de planejamentos sequências a partir de pontos experimentais já utilizados. A matriz experimental para duas variáveis do planejamento de Doelhart é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4- Matriz de Doelhart para duas variáveis.

	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>
<b>1</b>	0	0
<b>2</b>	1	0
<b>3</b>	0,5	0,866
<b>4</b>	-1	0
<b>5</b>	-0,5	-0,866
<b>6</b>	0,5	-0,866
<b>7</b>	-0,5	0,866

Fonte- (TEÓFILO; FERREIRA, 2006)

O cálculo estatístico das variáveis codificadas em relação os valores experimentais são dados pela Equação 9.

$$x_i = (z_i - z_i^0 / \Delta z_i) \beta_d \quad (9)$$

Onde;

$x_i$ = Valor codificado;

$z_i$ = Valor experimental;

$\Delta z_i$ = Distância entre o valor experimental no ponto central e o experimental no nível superior e inferior;

$\beta_d$ = Maior valor limite codificado na matriz;

As combinações dos efeitos são descritas por um modelo polinomial e pela metodologia de superfície de resposta, Equação 10 apresenta todos os critérios para obter boas estimativas do modelo.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j b_{ij} x_i x_j + e \quad (10)$$

Os valores originais e os valores codificados são apresentados na Tabela 5 e foram usados para configurar os experimentos e o modelo. Os resultados obtidos dos respectivos experimentos foram tratados utilizando o software Statistica 13.0.

Tabela 5- Valores originais e valores codificados para aplicação do planejamento Doehlert.

<b>Variáveis independentes</b>	<b>-1</b>	<b>-0,866</b>	<b>-0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,866</b>	<b>1</b>
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	5		7,5	10	12,5		15
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>		50		100		150	

Fonte: Autora.

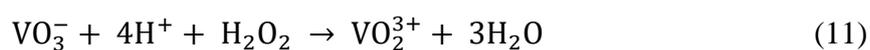
Então, para verificar a melhor condição experimental optou-se pelo planejamento de Doehlert foram necessários 7 experimentos com triplicata no ponto central totalizando 9 experimentos. Os efeitos das variáveis no processo de mineralização foram avaliados estatisticamente e a porcentagem de mineralização foi obtida a partir da concentração de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) após 60 minutos de tratamento.

Os modelos foram avaliados através da análise de variância (ANOVA) para certificar que os resultados obtidos descrevem um comportamento adequado em um nível de confiança de 95%.

As superfícies de respostas obtidas de cada fármaco foram modeladas usando-se a função desejabilidade global para obter uma resposta que satisfaça a degradação dos fármacos de forma simultânea. A resposta analisada deve estar entre 0 e 1, quanto mais próximo de 1 indica que a condição estudada é ótima (NOVAES et al., 2017).

#### 4.6 DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL

A determinação da concentração residual de peróxido de hidrogênio foi realizada de acordo com Nogueira et al. (2005) e envolve reações com metavanadato de amônio que tem como produto o íon peroxovanádio o qual é responsável pela coloração avermelhada da solução (Equação 11).



A análise para quantificação do íon foi realizada utilizando um espectrofotômetro Cary 50 (Varian), utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1cm a partir da medida da absorvância da solução em 446nm.

#### 4.7 ESTUDOS CINÉTICOS

A partir dos resultados obtidos do Carbono Orgânico Dissolvido (COD), foi aplicado o modelo proposto por Chan e Chu et al. (2003), o qual é representado pela Equação 12

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (12)$$

Onde;

C= Concentração restante;

C<sub>0</sub>= Concentração inicial;

t= tempo;

σ= Cinética reacional;

ρ= Capacidade oxidativa;

A Equação 12 pode ser linearizada como mostra a Equação 13. Então, os valores das constantes σ e ρ podem ser obtidas a partir da construção de um gráfico  $t = (1 - C/C_0)$ .

$$\frac{t}{1 - C/C_0} = \rho + \sigma t \quad (13)$$

#### 4.8 CONSUMO ENERGÉTICO

Uma forma avaliar o consumo de energia na degradação de compostos orgânicos é obtendo o parâmetro de energia elétrica por ordem (EE/O), segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Para definir a energia elétrica em kWh foi utilizado a equação 14 (AZARPIRA et al., 2019).

$$EE/O = \frac{P.t.1000}{V.60.log\frac{C_i}{C_f}} \quad (14)$$

Onde:

EE/O = Quantidade de energia elétrica (kWh);

t= Tempo de irradiação;

V= Volume da solução irradiada;

P= Potencia da lâmpada;

## **5 TRATAMENTO E DESCARTE DE RESÍDUOS**

Ao se tratar de um trabalho que relata a importância da qualidade da água e do meio ambiente e como evitar danos aos mesmos, os resíduos gerados no decorrer do estudo foram reservados para que posteriormente fossem devidamente tratados garantindo um descarte correto.

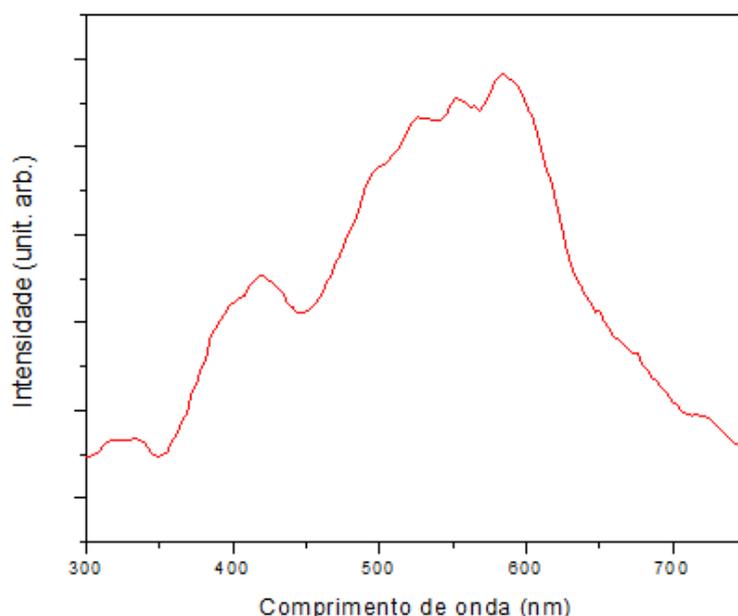
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DA LÂMPADA DE LED

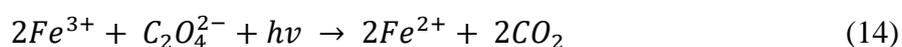
LEDs são diodos semicondutores de junção p-n que quando ativados emitem luz devido a recombinação de elétrons e lacunas (ex. eletroluminescência). A recombinação de elétrons e lacunas são mais estáveis e a perda do excesso de energia ocorre pela liberação de fótons na mesma frequência. A principal vantagem é que quase toda energia elétrica pode ser convertida em luz monocromática (DAVIDIDOU et al., 2017).

Vários LEDs com diferentes comprimentos de onda de potência óptica de saída estão disponíveis e objetivando substituir a lâmpada convencional de vapor de mercúrio neste trabalho foi utilizado um diodo emissor de luz branca de 50W e com fluxo luminoso de 45000 lumens. A principal vantagem da lâmpada de LED branca é a simplicidade uma vez que não há necessidade de uma fonte de tensão chaveada o que consequentemente a torna bastante simples e de baixo custo. A desinfecção e ou oxidação avançada para o tratamento de água requer a seleção de LED com comprimento de onda de emissão apropriado com consideração para custos e consumo de energia (YIN, SHANG; ENGINEERING, 2017). Para determinar o comprimento de onda de emissão da lâmpada utilizada foi medida a passagem da radiação por uma grade de difração onde ocorre a separação da luz policromática em vários comprimentos de onda, e a intensidade relativa desses comprimentos de onda foi mensurada obtendo-se o espectro de luz referente a lâmpada de LED (Figura 6). Pode-se observar no espectro de emissão da lâmpada se dá na faixa de 280 a 750 nm com um pico de máxima emissão em 583 nm. O processo foto-Fenton é baseado no uso da irradiação da luz UV-VIS em comprimentos de onda maior que 300 nm que permite a regeneração dos íons ferrosos pela fotólise do complexo de  $\text{Fe}^{3+}$  (Equação 6) (AUDINO et al., 2019). Além disso, a produção de radical hidroxila é aumentada pela radiação em comprimento de onda até 600 nm (RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2016). Desta forma, o espectro de emissão mostra que a lâmpada utilizada neste trabalho é adequada como fonte de energia para promover a regeneração dos íons ferrosos. Ainda, pode-se verificar que comprimentos de onda curto  $\lambda < 310$  nm apesar de apresentar baixa intensidade, também podem contribuir no processo de degradação pela produção de  $\text{HO}\cdot$  via fotólise ( $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{HO}\cdot$ ) (RAHIM POURAN; ABDUL AZIZ; WAN DAUD, 2015).

Figura 6 – Espectro de emissão da lâmpada de LED na faixa de 300 a 750nm.



O fluxo de fótons que chegam no reator foi medido via actinometria. A actinometria é uma medida utilizada para quantificar o número de fótons em um feixe de luz através da intensidade da radiação, podendo ser medido na faixa de comprimentos de onda do UV quanto do visível. O método mais utilizado é o actinômetro químico que é realizado a partir de uma substância de referência e que o rendimento quântico seja conhecido (ZALAZAR et al., 2005). O actinômetro de ferrioxalato é seguro e prático para a faixa de luz UV e visível na faixa de 200 a 450 nm (LEHÓCZKI; JÓZSA; OSZ, 2013). O funcionamento do actinômetro de ferrioxalato é a fotorredução dos complexos de oxalato de ferro quando recebem iluminação. A reação de decomposição do ferrioxalato de potássio está representada pela Equação 14 (DIONYSIOU et al., 2000).



A medida foi realizada em triplicata e a média do fluxo de fótons obtido foi de  $2,76 \times 10^{-6}$  Einsten  $\text{min}^{-1}$  e o valor admitido para o rendimento quântico foi de 1,11 moles.

O valor encontrado para o fluxo de fótons é similar ao valor encontrado na literatura. De acordo com os autores Martín-Sómer et al., (2017) que compararam as lâmpadas de mercúrio com a lâmpada de LED e sua aplicação na fotocatalise. Os autores evidenciam as vantagens da lâmpada de LED em relação a de mercúrio. E a medida da irradiação total obtida da lâmpada

de LED medida via actinometria por ferrioxalato de potássio e a radiação incidente total foi de  $2,77 \times 10^{-6} \text{ E s}^{-1}$ .

## 6.2 PLANEJAMENTO DOELHERT

Os resultados obtidos a partir do processo foto-Fenton foram tratados utilizando ferramentas estatísticas para reduzir custo e número de experimentos. Os efeitos dos fatores foram analisados a fim de obter um bom desempenho do sistema e maior confiabilidade (BEZERRA et al., 2008). Primeiramente, a matriz experimental foi desenhada a partir de informações baseadas na literatura, ou seja, as variáveis e os níveis que determinam a eficiência do processo foto-Fenton.

A influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  são fundamentais para que a reação de foto-Fenton ocorra, o  $\text{Fe}^{2+}$  atua como catalisador sendo importante na cinética da reação e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  se decompõe fornecendo ao sistema os radicais hidroxilas. Tanto  $\text{Fe}^{2+}$  quanto o  $\text{H}_2\text{O}_2$  em quantidades excessivas pode consumir os radicais hidroxilas gerados diminuindo assim a eficiência do processo (VILLA; APOLINÁRIO SILVA; PUPO NOGUEIRA, 2007).

A água contaminada foi simulada em laboratório preparando as soluções com os respectivos fármacos na concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  essa concentração foi escolhida porque o COD equivalente é cerca de  $17 \text{ mg L}^{-1}$  ( $11 \text{ mg L}^{-1}$  para a LOS e  $6 \text{ mg L}^{-1}$  de HDTZ), concentração esta que tornava viável avaliar a capacidade de remoção do COD durante os experimentos.

A tabela 6 demonstra as condições estudadas e as respostas obtidas em porcentagem de degradação para cada fármaco em estudo. As análises desses resultados demonstram que o sistema utilizado foi eficiente obtendo porcentagens de remoção consideráveis desses fármacos.

Tabela 6- Matriz experimental planejamento do fármaco LOS e HDTZ.

(Continua)

<b>Ensaio</b>	<b>Ferro</b>	<b>Peróxido</b>	<b>COD LOS</b>	<b>%Degradação LOS</b>	<b>COD HDTZ</b>	<b>%Degradação HDTZ</b>
<b>1</b>	10	100	2,801	67,92	1,735	64,62
<b>2</b>	10	100	2,918	66,58	1,699	65,35
<b>3</b>	10	100	3,293	67,00	1,669	63,14
<b>4</b>	15	100	3,002	65,62	2,227	54,58
<b>5</b>	12,5	150	3,638	63,55	2,346	56,63

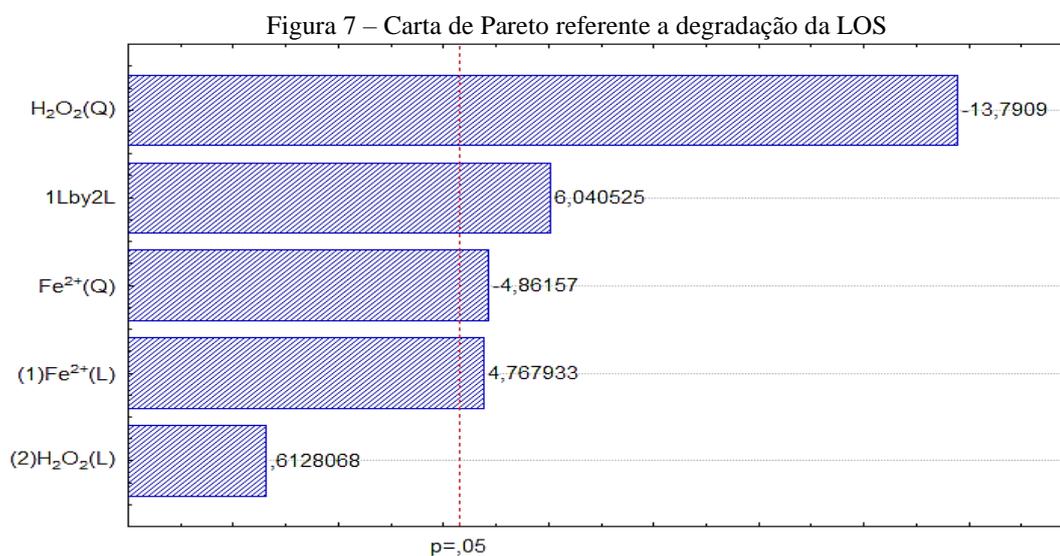
Tabela 6- Matriz experimental planejamento do fármaco LOS e HDTZ.

(Conclusão)

Ensaio	Ferro	Peróxido	COD LOS	%Degradação LOS	COD HDTZ	%Degradação HDTZ
6	5	100	3,264	62,63	1,614	67,08
7	7,5	50	3,784	60,46	1,586	70,68
8	12,5	50	4,093	58,99	1,700	68,57
9	7,5	150	4,318	56,74	2,092	61,32

Fonte: Autora.

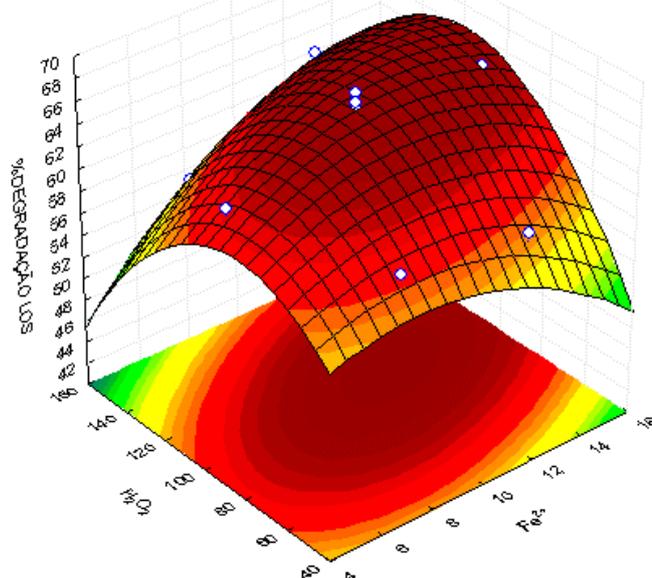
Para podermos comparar os efeitos e avaliar os mais significativos a Carta de Pareto é um gráfico que permite uma análise ordenada das variáveis e os efeitos estimados para cada uma delas. A Figura 7 confirma que a concentração de peróxido de hidrogênio e o ferro, bem como a interação entre eles são significantes para a remoção do fármaco LOS. O parâmetro que mais contribuiu para a remoção da LOS foi o peróxido de hidrogênio (-13,7), sendo que para níveis mais alto de peróxido de hidrogênio ocorre a diminuição da remoção da LOS.



Fonte – Autora

Através da análise da superfície de resposta na Figura 8 verificamos que há a existência de um ponto máximo, região do gráfico em vermelho a qual é a região ótima para a realização do processo foto-Fenton para o fármaco LOS, a qual corresponde ao ensaio realizado no ponto central que se mostrou mais eficiente, com 68 % de degradação usando 10 mg L<sup>-1</sup> de íons Fe<sup>2+</sup> e 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

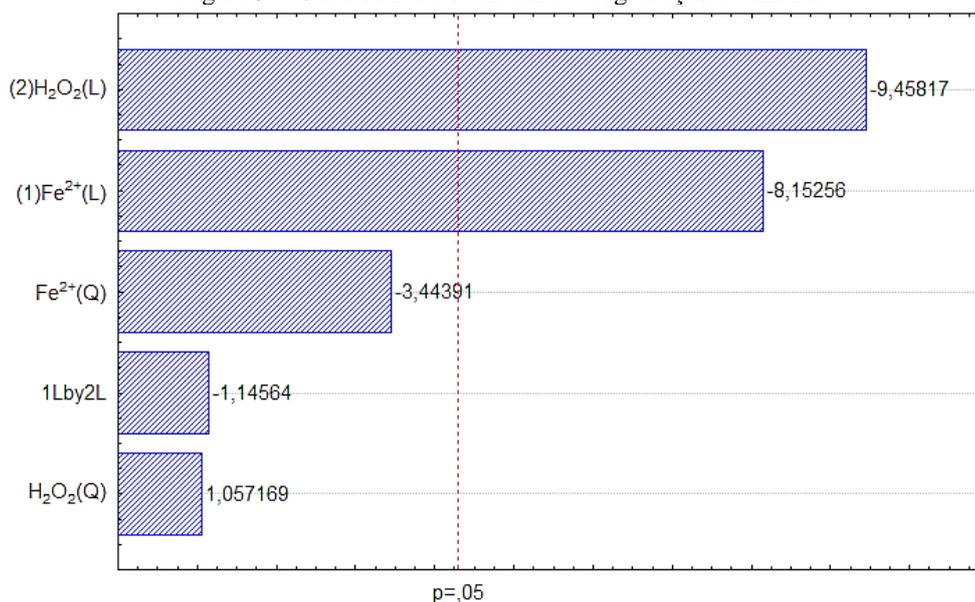
Figura 8 – Superfície de resposta da LOS em função da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  obtida a partir do planejamento de Doelhart.



Fonte: Autora.

Dos ensaios realizados para a HDTZ (Figura 9) a Carta de Pareto mostra que o peróxido de hidrogênio (-9,45) e o ferro (-8,15) foram significantes para a remoção da HDTZ, sendo o peróxido de hidrogênio o que mais contribuiu para a remoção. Para os níveis mais altos de ferro e peróxido de hidrogênio ocorre uma diminuição da remoção da HDTZ.

Figura 9 – Carta de Pareto referente a degradação da HDTZ

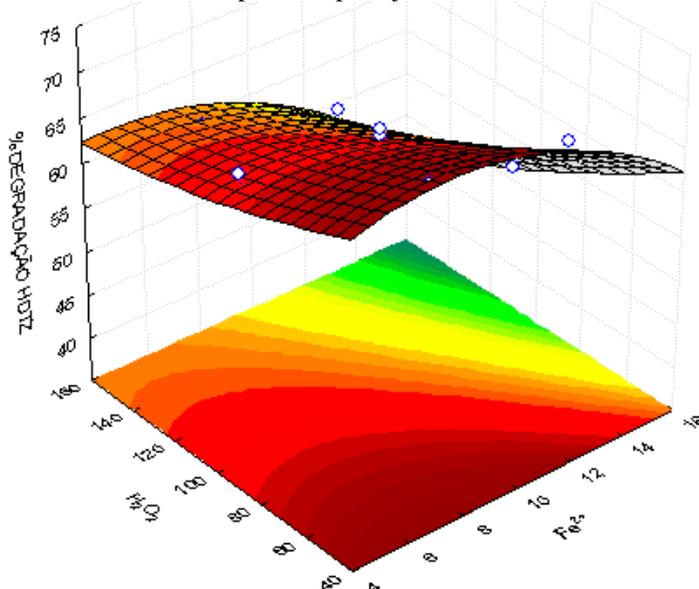


Fonte- Autora

Os resultados obtidos para o fármaco HDTZ são mostrados na Figura 10. A superfície de resposta obtida a partir dos ensaios experimentais, mostrou-se diferente em relação a superfície

de resposta da LOS. A região ótima para o processo de degradação da HDTZ ocorreu para o ensaio de número 7, usando  $7,5 \text{ mg L}^{-1}$  de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a porcentagem de degradação nessas condições experimentais foi de aproximadamente 71 %.

Figura 10 – Superfície de resposta da HDTZ em função da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  obtida a partir do planejamento de Doehlert.



Fonte: Autora

Dos ensaios realizados no ponto central 1, 2 e 3, calculamos o desvio padrão tendo como estimativa variabilidade dos experimentos. O desvio padrão foram de 0,76 para LOS e para a HDTZ foi de 0,73. O erro padrão também foram calculados para os fármacos LOS e HDTZ respectivamente, os valores foram de 0,43 e 0,42. Indicando que há pouca variabilidade em relação à média amostral.

Uma forma de analisar o modelo matemático com mais confiabilidade é empregando a análise de regressão, em que a soma quadrática da regressão e a soma quadrática dos resíduos resultam na variação total da resposta em todos os níveis do planejamento. Altos valores da soma quadrática da regressão e menores valores para soma quadrática de resíduos indica que o modelo se apresenta ajustado para os valores experimentais obtidos. Considerando somente as somas quadráticas podem-se cometer o erro de considerar apenas a contribuição do polinômio ajustado. Outra forma de analisar a qualidade do modelo é pelo teste da falta de ajuste, em que a razão da média quadrática da regressão pela média quadrática dos resíduos será a razão entre duas variâncias que pode ser usada para comparar com o teste F, se o valor obtido desta razão for menor que o F tabelado significa que o modelo é considerado satisfatório (OLIVERO; NOCERINO; DEMING, 1995).

Após tratamento matemático dos dados apresentados na Tabela 6 utilizando o programa Statistica, efetuou-se a análise da variância (ANOVA), cujos dados estão apresentados nas tabelas 7 e 8. Os resultados demonstraram que o modelo é válido no intervalo de confiança de 95% para ambos os fármacos, uma vez que os modelos matemáticos de segunda ordem ajustados não apresentaram falta de ajuste de acordo com o teste F ( $F_{\text{crit } 1,2 \text{ 95\%}} = 18,5$  e  $F_{\text{calc } 1,2} = 1,96$  para LOS e  $F_{\text{calc } 1,2} = 4,27$  para HDTZ), com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) encontrado para a LOS de 0,984 e para a HDTZ de 0,964, indicando que os modelos são capazes de prever adequadamente o comportamento com no mínimo 95% de confiabilidade.

Tabela 7- Análise da variância para o fármaco LOS.

	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>
<b>Regressão</b>	119,49	5	23,89	38,55
<b>Residual</b>	1,86	3	0,62	
<b>Falta de ajuste</b>	0,92	1	0,92	1,96
<b>Puro erro</b>	0,94	2	0,47	
<b>Total SS</b>	121,36	8		

SQ= soma quadrática; gl= graus de liberdade QS= média quadrática; F= valor calculado  
Fonte: Autora.

Tabela 8- Análise da variância para o fármaco HDTZ.

	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>
<b>Regressão</b>	233,92	5	46,78	33,69
<b>Residual</b>	4,17	3	1,39	
<b>Falta de ajuste</b>	1,97	1	1,97	4,27
<b>Puro erro</b>	2,19	2	1,10	
<b>Total SS</b>	238,08	8		

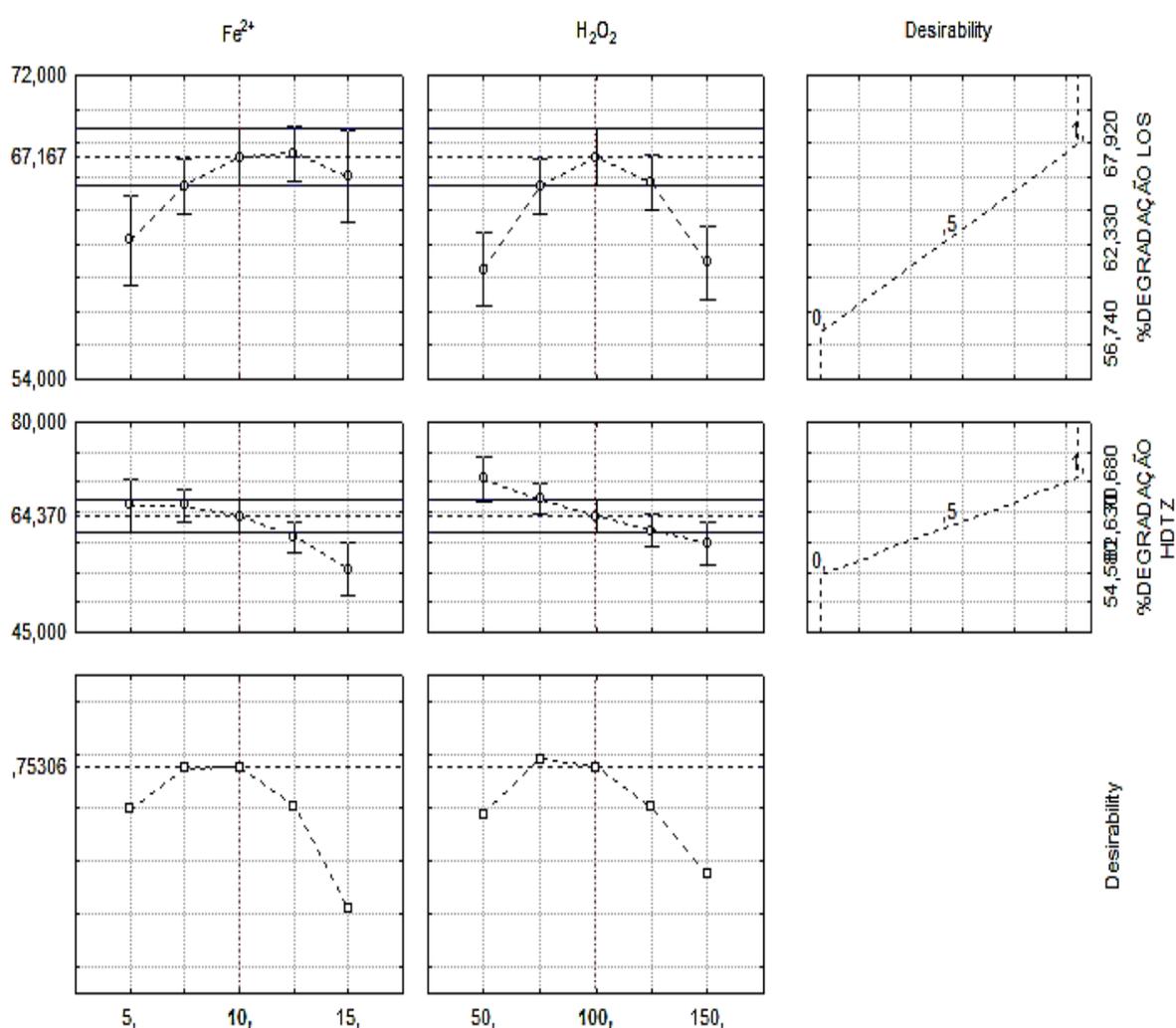
SQ= soma quadrática; gl= graus de liberdade QM= média quadrática; F= valor calculado  
Fonte: Autora.

A otimização dos fármacos foi realizada separadamente para verificar os seus respectivos comportamentos, de acordo com as concentrações usadas de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  para todos os ensaios. Os modelos obtidos para os fármacos otimizados apresentaram comportamentos distintos. Então, para que pudéssemos analisar a remoção desses fármacos em conjunto, com a ajuda do

software usado verificamos a função desejabilidade global dos modelos otimizados, e assim, obter uma resposta de remoção simultânea para os fármacos.

A Figura 11 mostra o perfil da função de desejabilidade para os fármacos LOS e HDTZ, a análise mostrou que o máximo da desejabilidade global foi de  $D= 0.75$  e esse valor indica que os ótimos individuais estão próximos entre si e a resposta experimental seja satisfatória para o estudo dos fármacos simultaneamente.

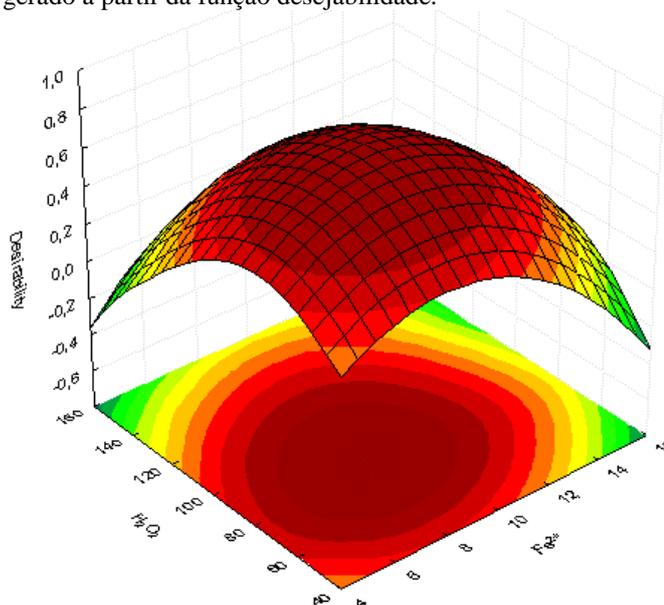
Figura 11 – Valores preditos das desejabilidades individuais e globais na otimização dos dados utilizando o planejamento de Doehlert.



Fonte: Autora

A Figura 12 mostra a superfície de resposta que foi modelada de acordo com a análise da função de desejabilidade global e as melhores condições de mineralização para os dois fármacos são as condições do ponto central. Isto é, quando empregamos as condições de  $10\text{mg L}^{-1}$  de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $100\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Figura 12 – Superfície de resposta dos fármacos em conjunto gerado a partir da função desejabilidade.



Fonte: Autora.

Com as condições otimizadas para obter a máxima eficiência do processo foto-Fenton, permite usar uma concentração mais baixa de reagentes o que confirmam que é possível utilizar menos reagentes barateando o processo de tratamento, ainda a concentração de ferro determinada está abaixo do valor predito pelo CONAMA na Resolução nº430, de 13 de maio de 2011, sendo o valor máximo permitido para o lançamento de ferro de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . Ainda nesse contexto, o excesso de ferro na solução pode tornar o meio opaco dificultando a absorção da radiação diminuindo a eficiência do processo (HENRIQUE; GOMES; CHIAVONE-FILHO, 2000). Além disso, considerando sistemas de tratamento de águas para o abastecimento e águas residuárias onde o efluente contém diferentes tipos de fármacos, a aplicação da função da desejabilidade contribui para otimização de sistemas reais de tratamento.

### 6.3 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO

A eficiência do sistema foto-Fenton utilizando o reator assistido por LED na degradação de LOS e HDTZ foi avaliada nas condições otimizadas (item 6.2). Uma solução contendo os dois fármacos na concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de cada um foi utilizada para avaliar a remoção de COD, considerando um valor de COD inicial de  $17 \text{ mg L}^{-1}$  de C. Os resultados obtidos da simultânea degradação da LOS e HCTZ são mostrados na Figura 13. É possível observar que após 360 minutos de reação 33% do COD inicial foi removido sem a radiação (sistema Fenton).

Por outro lado, quando o sistema é assistido por LED a eficiência do sistema (foto-Fenton) na remoção do COD aumenta significativamente após 360 minutos de reação, sendo que quase 80% da remoção do COD foi observada. Este resultado mostra claramente que o processo é afetado positivamente quando na presença da lâmpada de LED e conseqüentemente maiores taxas de remoção do COD foram alcançadas, ou seja, 50% maior. A produção de HO• é grandemente aumentada pela adição da radiação UV-vis até um comprimento de onda de 600 nm pela reação cíclica com ferro ( $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ),  $H_2O_2$  e radiação (RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2016). Também a constante de velocidade da reação dos íons ferroso com o peróxido de hidrogênio é muito maior que dos íons férricos (Equação 15 e 16) (NOGUEIRA et al., 2007). A radiação UV-Vis ( $\lambda < 580\text{nm}$ ) fornece quantidades extras de radicais hidroxila HO• além da decomposição do  $H_2O_2$  com  $\lambda < 310\text{nm}$  (RAHIM POURAN; ABDUL AZIZ; WAN DAUD 2015). Considerando as características da lâmpada utilizada neste sistema, a formação do radical hidroxila deve estar principalmente associada à fotorredução dos íons de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ .

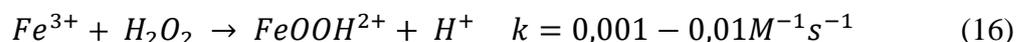
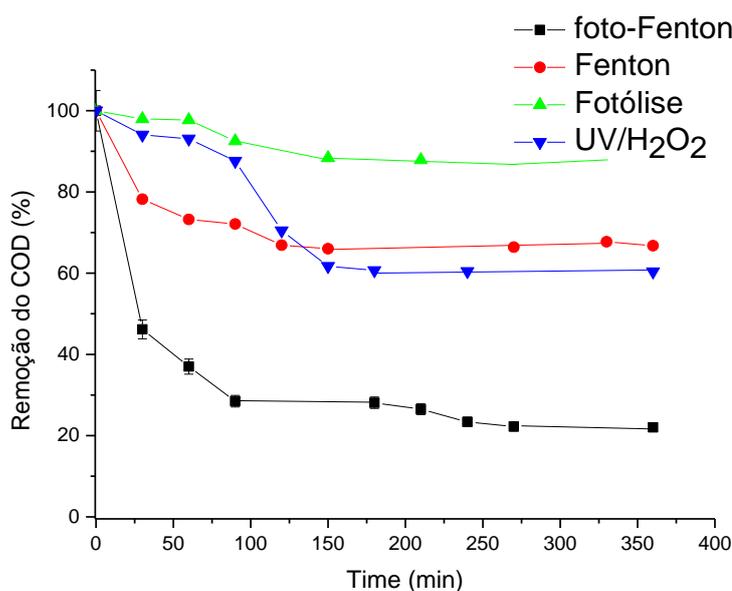


Figura 13 – Cinéticas de degradação dos fármacos simultaneamente nas condições otimizadas ( $10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $Fe^{2+}$  e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ ).



Fonte: Autora.

A Tabela 9 apresenta os 4 processos estudados na mineralização da LOS e HDTZ e suas respectivas porcentagens de mineralização.

Tabela 9 – Porcentagem de mineralização da mistura de fármacos nos processos estudados.

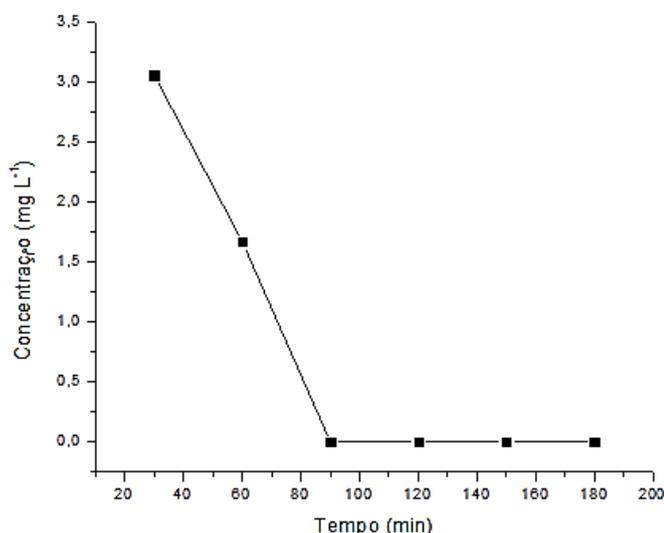
<b>Processos</b>	<b>% de mineralização</b>
<b>Fotólise</b>	10%
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	39%
<b>Fenton</b>	33%
<b>Foto-Fenton</b>	80%

Fonte: Autora.

No entanto, é importante destacar que o mecanismo das reações de Fenton e foto-Fenton envolve vários grupos de etapas relacionadas e seu papel nestas reações em cadeia dos radicais livres tais como produção de espécies que iniciam a oxidação, transformação de espécies muito ativas contendo oxigênio e outras espécies reativas de oxigênio, reações de espécies de oxigênio com compostos orgânicos e seus subprodutos e intermediários reativos (VORONTSOV, 2019).

Como pode-se ver a reação de mineralização dos fármacos apresenta um comportamento similar entre todos os processos. Nos primeiros 90 minutos de reação observa-se uma rápida mineralização, após esse tempo as reações permanecem constantes. Como a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é um fator fundamental para manutenção do processo o peróxido residual (Figura 14) foi medido e depois de 60 minutos de reação aproximadamente 98% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi consumido.

Figura 14 – Gráfico consumo de peróxido de hidrogênio.



Fonte: Autora.

A rápida decomposição de  $H_2O_2$  compromete o processo de mineralização. Segundo Chan e Chu (2003) o modelo cinético proposto para degradação da atrazina mostrou que os radicais hidroxilas formados competem com sub-reações de menor potencial oxidativo desacelerando a reação.

No entanto, cabe ressaltar que o processo foto-Fenton pode ser melhorado adicionando novas concentrações de  $H_2O_2$  no meio reacional (TIBURTIUS et al., 2005). Desta forma, em princípio resultados de mineralização superiores aos obtidos neste trabalho poderiam ser alcançados fazendo sucessivas adições de  $H_2O_2$ .

A comparação de resultados é bastante difícil quando avaliamos os POAs tendo em vista que os trabalhos descritos na literatura utilizam diferentes processos, com diferentes configurações de reatores, diferentes compostos em diferentes concentrações e etc. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho mostram que o sistema proposto é bastante promissor.

Estudos de Veloutsou et al. (2014) compararam o processo foto-Fenton com mais quatro processos para degradação de dois fármacos anti-hipertensivos, atenolol e metoprolol. Ficou evidente que o processo que mais se destacou foi o foto-Fenton. Ao final dos experimentos pode-se observar que em 150 minutos de reação os dois fármacos foram completamente mineralizados.

Salazar et al., (2016) estudaram a degradação da losartana em meio aquoso por eletro-oxidação com diamante dopado com boro e a mineralização do fármaco foi determinado via TOC. Em 120 minutos de tratamento eletroquímico os autores verificaram uma alta taxa mineralização da losartana 67%. Os autores Martínez-Pachón et al., (2019) aplicaram foto-eleto-Fenton utilizando LED como fonte de radiação para degradar valsartan e losartana. Os resultados obtidos foi 70% de degradação para a valsartan e 100% para a losartana em 90 minutos de reação. Ainda ressaltam a maior eficiência da lâmpada de LED empregada em relação as lâmpadas tradicionalmente usadas.

Paiva et al. (2018) avaliou a degradação simultânea de um grupo de fármacos entre eles a hidroclorotizida empregando o processo foto-Fenton em pH quase neutro. O tratamento utilizando  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro e  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio atingiram entre 90% a 100% de degradação dos fármacos avaliados em 30 minutos de reação. Também, Salazar et al. (2016), reportam a completa mineralização da hidroclorotiazida via oxidação eletroquímica. Outro estudo de degradação de fármacos em conjunto em água ultra pura realizado por Márquez et al., (2014) empregaram vários métodos como ozonização convencional, ozonização fotolítica, ozonização fotolítica com  $TiO_2$ . Resultados mostraram eficiência no método obtendo 85% de mineralização.

Paiva et al. (2018) avaliou a degradação simultânea de um grupo de fármacos entre eles a hidroclorotiazida empregando o processo foto-Fenton em pH quase neutro. O tratamento utilizando  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro e  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio atingiram entre 90% a 100% de degradação dos fármacos avaliados em 30 minutos de reação.

Como mencionado (item 2.3.4) a geração do radical hidroxila é grandemente aumentada através de uma fonte de radiação. As lâmpadas de LED oferecem vantagens em relação as lâmpadas de mercúrio tradicionalmente usadas (AUTIN et al., 2013).

Ibrahim et al. (2014) destacam algumas propriedades da lâmpada de vapor de mercúrio comparação com as lâmpadas de LED. Essa comparação é mostrada na Tabela 10.

Tabela 10 – propriedades das lâmpadas de mercúrio e LED.

	<b>Lâmpada de baixa pressão</b>	<b>Lâmpada de media pressão</b>	<b>LED</b>
<b>Comprimento de onda (nm)</b>	254	200-500	280-750
<b>Eficiência (%)</b>	35-38	10-20	75
<b>Potencia (W)</b>	8-100	100-60000	50
<b>Tempo de vida (h)</b>	8000-12000	4000-8000	50000

Fonte: Autora.

É evidente que a comparação de resultados é dificultada porque a eficiência dos processos depende de vários fatores tais como configuração do reator, tipo de POA utilizado, uso de catalisadores, características da fonte luminosa, dentre outros. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho foram similares há alguns trabalhos já descritos na literatura.

## 7 ESTUDOS CINÉTICOS

Normalmente, os processos de degradação por processos oxidativos avançados seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem. Na Tabela 11 é mostrado os valores do coeficiente de correlação e as constantes de velocidade considerando que a mineralização da LOS e HCTZ poderia seguir um modelo de pseudo-primeira ordem ou segunda ordem. Considerando o  $R^2$  podemos verificar que a mineralização não segue adequadamente nenhum dos modelos.

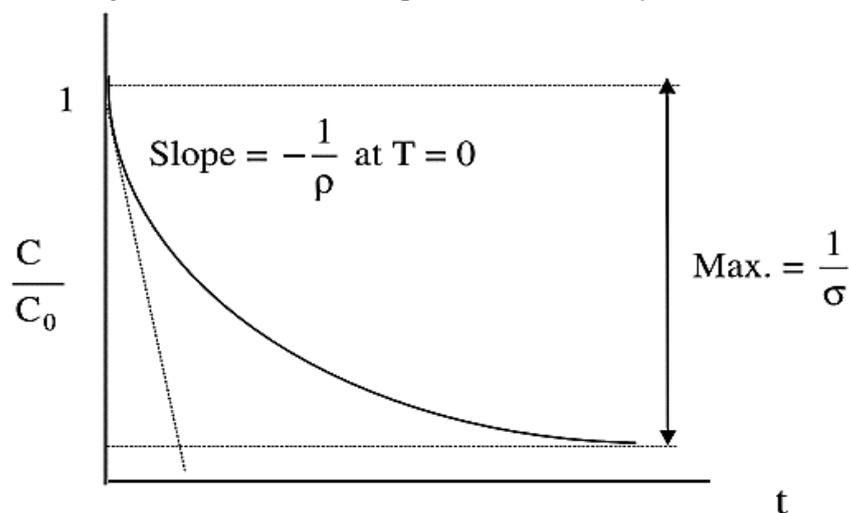
Tabela 11 – Ordens de reação e suas respectivas constantes.

Ordens de reação	$R^2$	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Pseudo-primeira ordem	0,59676	-0,00341
Segunda ordem	0,78927	$5,89 \times 10^{-4}$

Fonte: Autora.

Chan e Chu (2003), avaliando o comportamento da cinética de reação do processo Fenton na degradação da atrazina observou que a cinética de remoção da atrazina no início é bastante rápida e posteriormente se processa de maneira mais lenta. Assim, um modelo matemático foi derivado para simular a cinética de reação e ao traçar um gráfico  $t / (1-C/C_0)$  versus tempo (Figura 15) obtemos da intersecção da reta  $\rho$  e a inclinação  $\sigma$ . As constantes  $\rho$  (intersecção) e  $\sigma$  (inclinação) representam a taxa inicial de degradação ( $1/\rho$ ) e capacidade máxima de oxidação ( $1/\sigma$ ) no processo respectivamente.

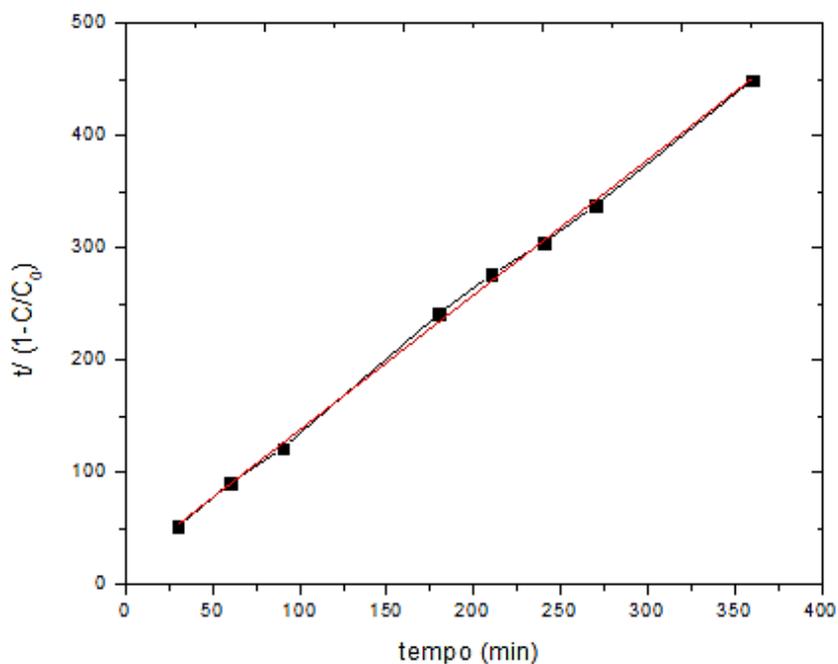
Figura 15 – Modelo usado para descrever a reação cinética.



Fonte:(CHAN; CHU, 2003)

A regressão linear obtida dos dados experimentais em função dos respectivos valores teóricos do modelo cinético é mostrada na Figura 16. Podemos identificar que os valores experimentais obtidos estão muito próximos da bissetriz, isso significa que, quanto mais próximo os valores experimentais estiverem dos valores teóricos mais adequado será o modelo.

Figura 16 – Comparação dos valores experimentais em função dos valores teóricos do modelo.



Fonte: Autora.

Os valores das constantes  $\rho$  e  $\sigma$ , assim como o coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ) obtidos a partir da cinética realizada com a mistura dos fármacos segundo o modelo cinético proposto são mostrados na Tabela 12. Os resultados mostram que o modelo proposto por Chan e Chu (2003) descreve muito bem a cinética de reação da degradação da LOS e da HTZ via processo Fenton e foto-Fenton uma vez que o resultado da regressão mostra um  $R^2 = 0,9987$ .

Tabela 12- Parâmetros obtidos a partir do modelo cinético.

	$1/\rho$ (min)	$1/\sigma$	$R^2$
<b>Foto-Fenton</b>	0,059	0,830	0,998
<b>Fenton</b>	0,045	0,409	0,997

Fonte: Autora.

Frontistis et al. (2011) estudaram a oxidação de hormônios estrogênicos via sistema foto-Fenton e também observaram o mesmo comportamento cinético, mostrando que estes resultados são concordantes com já descritos na literatura. Nos primeiros minutos a degradação ocorre de forma rápida e em tempos maiores é mais lenta. Sendo o modelo que melhor descreveu a cinética da reação foi o proposto por Chan e Chu. (2003).

Estudos realizados por Paulino et al. (2015), via reação de Fenton para descoloração de dois efluentes sintéticos contendo o corante Azul de Metileno e Rodamina B. A partir dos resultados na eficiência da descoloração foi aplicado o modelo cinético proposto por Chan e Chu. (2003). Para o corante Azul de Metileno a taxa inicial de degradação ( $1/\rho$ ) do sistema foi mais significativa. O corante Rodamina B se comportou de maneira diferente do Azul de Metileno, observou-se uma maior influência da capacidade oxidação ( $1/\sigma$ ) do sistema. Em resultado disso, o modelo se apresentou de forma satisfatória obtendo um coeficiente de regressão linear superior a 0,99 em todos os experimentos realizados.

## 8 CUSTO ENERGÉTICO

O consumo de energia é um parâmetro importante para avaliação da eficiência energética e se torna um fator importante para tornar viável uma tecnologia de tratamento de água. A energia requerida para degradação de um poluente orgânico em solução aquosa é expressa em termos de Energia Elétrica por Ordem (EE/O) introduzida por J. R. Bolton como energia elétrica (em kWh) necessária para reduzir a concentração de um contaminante em uma ordem de magnitude em 1 m<sup>3</sup> de água contaminada (MATAFONOVA; BATOEV, 2018).

A (EE/O) é definida como número de kWh de energia elétrica necessária, esse valor pode ser calculado pela equação descrita no item 4.8. Onde a concentração inicial e final do poluente poderia seguir uma cinética de pseudo-primeira ordem  $\ln(C_i/C_f) = k.t$ . Então,  $k$  pode ser estimado do modelo cinético. Então a equação 14 pode ser descrita da seguinte forma:

$$EE/O = \frac{38,4 \times P}{V \times k} \quad (17)$$

Utilizando a equação 17 foi calculado do consumo de energia elétrica requerido, o EE/O para mineralizar simultaneamente LOS e HCTZ na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> de cada fármaco utilizando o sistema foto-Fenton/LED obtido foi de 130 kWh m<sup>-3</sup>. Se considerarmos a hipótese que a eficiência na degradação dos fármacos é a mesma quando utilizamos uma de mercúrio de 125W (lâmpadas tradicionalmente usadas em POAs), obtemos um valor calculado de EE/O igual a 325 kWh m<sup>-3</sup>. Desta forma, a utilização de lâmpada de LED diminui consideravelmente o consumo de energia e o gasto seria de três vezes menor.

Há poucos trabalhos na literatura reportando o consumo de energia elétrica, mas na Tabela 13 listamos alguns trabalhos em que apresentam o valor de energia elétrica requerida. Como já mencionado anteriormente, comparar resultados de eficiência é bastante complexo assim como resultados de EE/O que dependem das condições reacionais, e também da resposta de eficiência (por ex. carbono orgânico total e redução da concentração do contaminante). Resultados reportados por Vishnuganth et al. (2016), na avaliação da degradação fotocatalítica de carbofurano (50 mg L<sup>-1</sup> – 300 mg L<sup>-1</sup>) utilizando TiO<sub>2</sub> demonstrou que o consumo de energia é dependente da concentração do carbofurano, quanto maior a concentração menor é a taxa de degradação.

Tabela 13- Energia requerida baseada em POA.

<b>Concentração contaminante</b>	Carbonofurano 50mg L <sup>-1</sup>	Ácido p-clorobenzóico 200mg L <sup>-1</sup>	Triclosan 10mg L <sup>-1</sup>	Corante azo dye Black 5 100mg L <sup>-1</sup>
<b>Processo</b>	Fotocatalise	Oxidação eletroquímica	Fotocatalise	Fotocatalise
<b>Volume Tratado</b>	1,9L	100mL	500mL	2mL
<b>Lâmpada</b>	Lâmpada de mercúrio de baixa pressão	Célula de vidro cilíndrico aberto	Lâmpada de mercúrio de baixa pressão	LED
<b>Degradação ou mineralização</b>	Degradação	Degradação	Degradação	Descolorização
<b>EE/O</b>	124,8 kWh m <sup>-3</sup>	331,8 kWh m <sup>-3</sup>	33,04 kWh m <sup>-3</sup>	220 kWh m <sup>-3</sup>
<b>Referência</b>	(VISHNUGANTH et al. 2016)	(LANZARINI-LOPES et al. 2017)	(AZARPIRA et al., 2019).	(FERREIRA et al. 2016)

Fonte: Autora.

## 9 CONCLUSÃO

Considerando os objetivos para a realização deste trabalho os resultados encontrados, as conclusões foram:

A caracterização da Lâmpada de LED permitiu obter informações importantes para avaliar os resultados obtidos na degradação utilizando o sistema proposto e avaliar quais os principais mecanismos que contribuíram para a mineralização da mistura de LOS e HDTZ.

A aplicação a matriz de Doelhart e a função de deseabilidade, permitiu otimizar o sistema de degradação para o tratamento simultâneo de dois fármacos. A análise da função global de deseabilidade contribui para encontrar condições ótimas para a mineralização da LOS e HDTZ simultaneamente. Condições essas validada pelos resultados obtidos do estudo de mineralização dos fármacos obtendo remoção do carbono orgânico dissolvido maior que 75% após 270 minutos de reação. Assim, considerando sistemas reais a utilização dessa ferramenta quimiométrica contribui para tomada de decisões durante o controle de um sistema real de tratamento, sendo possível designar as melhores condições operacionais do reator fotoquímico, além disso, permitiu um estudo rápido das variáveis relevantes para os processos, evitando o desperdício de reagentes.

A análise dos efeitos que poderiam estar contribuindo no processo de mineralização da mistura da LOS e HDTZ mostrou que a principal via de degradação foi o processo foto-Fenton, tendo em vista que o sistema nas condições de Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permitiu a redução de cerca de 33% do COD. Além disso, a fotólise contribuiu cerca de 10%.

Os parâmetros cinéticos obtidos, a partir do modelo matemático proposto por Chan e Chu (2003) foi o que melhor representou a cinética da reação de mineralização, apresentando um valor de R<sup>2</sup> de 0,998 com sua respectiva constante de velocidade de 0,059 min<sup>-1</sup>. A cinética de reação apresentou duas etapas distintas: inicialmente uma etapa mais rápida seguida por uma mais lenta.

O valor da energia elétrica requerida foi calculado e o valor foi de 130KWh m<sup>-3</sup>. Estes resultados mostram que a lâmpada de LED é uma alternativa bastante promissora as lâmpadas de vapor de mercúrio tradicionalmente utilizado em POAs principalmente devido as reduções dos custos possibilitando a aplicação em sistemas reais. No entanto, ainda há necessidade de estudos futuros avaliando o efeito de matriz, ou seja, avaliação da eficiência em amostras de efluentes sintéticos e reais além de estudos em escalas maiores e diferentes configurações de reatores.

## REFERÊNCIAS

- ALBERTO, S.; LEITÃO, M. Riscos e Vulnerabilidade socioambiental urbana: uma perspectiva a partir dos recursos hídricos. **Geotextos**, v. 4, n. 1 e 2, p. 145–163, 2008.
- AMÉRICO, J. H. P; TORRES, N.H; AMÉRICO, G. H. P; CARVALHO, S. L.. Ocorrência, destino e potenciais impactos dos fármacos no ambiente. **SaBios-Revista de Saúde e Biologia**, v. 8, n. 2, p. 59–72, 2013.
- ARAÚJO, K. S; ANTONELLI, R; GAYDECZKA, B; GRANATO, A. C; MALPASS, G. R. P. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387, 15 abr. 2016.
- AUDINO, F; CAMPANYÀ, G; PÉREZ-MOYA, M; ESPUÑA, A; GRAELLS, M. Systematic optimization approach for the efficient management of the photo-Fenton treatment process. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 902–913, 2019.
- AUGUSTO, L. G. D. S; GURGEL, I. G. D; NETO, H.F.C; MELO, C. H; COSTA, A. M. The global and national context regarding the challenges involved in ensuring adequate access to water for human consumption. **Ciência & saúde coletiva**, v. 17, n. 6, p. 1511–22, 2012.
- AUTIN, O; ROMELLOT, C; RUST, L; HART, J; JARVIS, P; MACADAM, J; PARSONS, S. A; JEFFERSON, B. Evaluation of a UV-light emitting diodes unit for the removal of micropollutants in water for low energy advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 92, n. 6, p. 745–751, 2013.
- AZARPIRA, H; SADANI, M; ABTAHI, M; GHADERPOORI, M; REZAEI, S; ATAFAR, Z; MOHSENI, S. M; SARKHOSH, M; VAEZI, N; KERAMATI, H; POUYA, R. H; AKBARI, A; FANAI, V. Photo-catalytic degradation of triclosan with UV/iodide/ZnO process: Performance, kinetic, degradation pathway, energy consumption and toxicology. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 371, p. 423–432, 2019.
- BENINI, S. M; DIAS, L. S; ARAÚJO, R. R. **Água : Tratamento , Efluentes E Lodos**, v. 1, p. 0-129, 2016.
- 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. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, ago. 2003.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.
- BOUISSOU-SCHURTZ, C; HOUETO, P. GUERBET, M; BACHELOT, M; CASELLAS, C; MAUCLAIRE, A. C; PANETIER, P; DEVAL, C. MASSET, D. Ecological risk assessment of the presence of pharmaceutical residues in a French national water survey. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 69, n. 3, p. 296–303, 2014.

BURNIER, M.; WUERZNER, G. Pharmacokinetic evaluation of losartan. **Expert Opinion on Drug Metabolism and Toxicology**, v. 7, n. 5, p. 643–649, 2011.

CALIJURI, M. C; CUNHA, D. G. F; PIRES, E. C; DAMIANOVIC, M. H. R. Z; NERY, V. D. Capítulo 19 – Tratamento De águas residuárias industriais. **Engenharia Ambiental**. Elsevier B.V. p, 477-499, 2013.

CALIJURI, M. DO C.; CUNHA, D. G. F.; FORESTI, E. Capítulo 18 – Tratamento de esgoto. In: **Engenharia Ambiental**. Elsevier. p. 455–475. 2013.

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.

CHENG, M; ZENG, G; HUANG, D; LAI, C; XU, P; ZHANG, C; LIU, Y; WAN, J; GONG, X; ZHU, Y. Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 312, p. 184–191, 2016.

DAVIDIDOU, K; MONTEAGUDO, J. M; CHATZISYMEON, E; DURÁN, A; EXPÓSITO, A. J. Degradation and mineralization of antipyrine by UV-A LED photo-Fenton reaction intensified by ferrioxalate with addition of persulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 227–235, 2017.

DEVINENI, D; VACCARO, N; POLIDORI, D; RUSCH, S; WAJS, E. Effects of hydrochlorothiazide on the pharmacokinetics, pharmacodynamics, and tolerability of canagliflozin, a sodium glucose co-transporter 2 inhibitor, in healthy participants. **Clinical Therapeutics**, v. 36, n. 5, p. 698–710, 2014.

DIONYSIOU, D. D; BALASUBRAMANIAN, G; SUIDAN, M. T; KHODADOUST, A. P; BAUDIN, I; LAINÉ, J.M. Rotating disk photocatalytic reactor: development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water. **Water Research**, v. 34, n. 11, p. 2927–2940, 2000.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1381–1387, 2012.

FABER, H; LUTZE, H; LAREO, P. L; FRENSEMEIER, L; VOGEL, M; SCHMIDT, T. C, KARST, U. Liquid chromatography/mass spectrometry to study oxidative degradation of environmentally relevant pharmaceuticals by electrochemistry and ozonation. **Journal of Chromatography A**, v. 1343, p. 152–159, 2014.

FERREIRA, L. C; LUCAS, M. S; FERNANDES, J. R; TAVARES, P. B. Photocatalytic oxidation of Reactive Black 5 with UV-A LEDs. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 109–114, 2016.

FIGLIOLA, 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, p. 79–91, 2014.

FOTEINIS, S; MONTEAGUDO, J. M; DURÁN, A; CHATZISYMEON, E. Environmental sustainability of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment and pharmaceuticals mineralization at semi-industrial scale. **Science of the Total Environment**, v. 612, p. 605–612,

2018.

FREITAS, V. P.; ORTIGARA, R. J. O pagamento por serviços ambientais e a preservação e gestão de recursos hídricos no estado do paran . **Revista Argumentum**, v. 18, n. 3, p. 645–663, 2017.

FRONTISTIS, Z.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; HAPESHI, E.; VENIERI, D.; FATTA-KASSINOS, D.; MANTZAVINOS, D. Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 175–182, 2011.

GIMENO, O.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; BELTRÁN, F. J.; ESPEJO, R. A. Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 12–20, 2016.

HEATH, H. A new sensitive chemical actinometer - II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 235, n. 1203, p. 518–536, 1956.

HEDAYA, M. A.; HELMY, S. A. Pharmacokinetic interactions of valsartan and hydrochlorothiazide: An open-label, randomized, 4-period crossover study in healthy egyptian male volunteers. **Clinical Therapeutics**, v. 35, n. 6, p. 846–861, 2013.

HENRIQUE, G.; GOMES, M.; CHIAVONE-FILHO, O. Utiliza o da rea o foto-fenton para remedia o de efluente fen lico em reator parab lico. n. 83, 2000.

HRYSYK, A.; TIBURTIUS, E. R.; FUJIWARA, S. Photocatalytic Degradation of Sinvastatin, Amoxicillin and Fluoxetine Using TiO<sub>2</sub> Immobilized in Cellulose Acetate. **Revista Virtual de Qu mica**, v. 9, n. 6, p. 2332–2350, 2017.

IBRAHIM, M. A. S.; MACDAM, J.; AUTIN, O.; JEFFERSON, B. Evaluating the impact of LED bulb development on the economic viability of ultraviolet technology for disinfection. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 35, n. 4, p. 400–406, 2014.

JIM NEZ, S.; ANDREOZZI, M.; MIC , M. M.;  LVAREZ, M. G.; CONTRERAS, S. Produced water treatment by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 666, p. 12–21, 2019.

KATZUNG, B. G.; MASTERS, S. B.; TREVOR, A. J. **Farmacologia\_Clinica.pdf**.

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R. Chemical actinometry (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 12, p. 2105–2146, 2007.

KUMAR, A.; KUPPUSAMY, V. K.; HOLUSZKO, M.; SONG, S.; LOSCHIAVO, A. LED lamps waste in Canada: Generation and characterization. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 146, n. April, p. 329–336, 2019.

LANZARINI-LOPES, M.; GARCIA-SEGURA, S.; HRISTOVSKI, K.; WESTERHOFF, P. Electrical energy per order and current efficiency for electrochemical oxidation of p-chlorobenzoic acid with boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 188, p. 304–311, 2017.

LEHÓCZKI, T.; JÓZSA, É.; OSZ, K. Ferrioxalate actinometry with online spectrophotometric detection. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 251, p. 63–68, 2013.

LI, W; NANABOINA, V; ZHOU, Q; KORSHIN, G. V. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. **Water Research**, v. 46, n. 2, p. 403–412, 2012.

LIMA, M. J; SILVA, C. G; SILVA, A. M. T; LOPES, J. C. B; DIAS, M. M; FARIA, J. L. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 342–351, 2017.

LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R. Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados. **Revista DAE**, v. 63, n. 200, p. 49–63, 2015.

MACHADO, C. J. S. Recursos hídricos e cidadania no Brasil: limites, alternativas e desafios. **Ambiente & sociedade**, v. 6, n. 2, p. 121–136, 2003.

MÁRQUEZ, G; RODRIGUEZ, E. M; BELTRÁN, F. J; ÁLVAREZ, P. M. Solar photocatalytic ozonation of a mixture of pharmaceutical compounds in water. **Chemosphere**, v. 113, p. 71–78, 2014.

MARTÍN-SÓMER, M; PABLOS, C; GRIEKEN, R.; MARUGAN, J. Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 215, p. 1–7, 2017.

MARTÍNEZ-PACHÓN, D; ESPINOSA-BARRERA, P; RINCÓN-ORTIZ, J; MONCAYO-LASSO, A. Advanced oxidation of antihypertensives losartan and valsartan by photo-electro-Fenton at near-neutral pH using natural organic acids and a dimensional stable anode-gas diffusion electrode (DSA-GDE) system under light emission diode (LED) lighting. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4426–4437, 2019.

MARTÍNEZ, F; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J; AGUADO, J; MELERO, J. A; ARSUAGA, J; SOTTO, A; MOLINA, R; SEGURA, Y; PARIENTE, M. I; REVILLA, A; CERRO, L; CARENAS, G. Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants. **Water Research**, v. 47, n. 15, p. 5647–5658, 2013.

MARTINS, L. M; SILVA, C. E; MOITA NETO, J. M. LIMA, Á. S; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 261–270, 2011.

MATAFONOVA, G.; BATOEV, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. **Water Research**, v. 132, p. 177–189, 2018.

MELO, D. O. DE; RIBEIRO, E.; STORPIRTIS, S. A importância e a história dos estudos de utilização de medicamentos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 4, p. 475–485, dez. 2006.

MELO, S. A. S; TROVÓ, A. G; BAUTITZ, I. R; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MENGUE, S. S; BERTOLDI, A. D; RAMOS, L. R; FARIAS, M. R; OLIVEIRA, M. A; TAVARES, N. U. L; ARRAIS, P. S. D; LUIZA V. L; PIZZOL, T. S. D. Access to and use of high blood pressure medications in Brazil. **Revista de Saude Publica**, v. 50, n. supl 2, p. 1–9, 2016.

NAPOLEÃO, D. C; ZAIDAN, L. E. M. C; SALGADO, J. B. A; SALES, R. V. L; SILVA, V. L. Degradação do Contaminante Emergente Paracetamol Empregando Processos Oxidativos Avançados Emerging Contaminant degradation of Paracetamol Using Advanced Oxidation Processes 1 Introdução. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 725–734, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P; TROVO, A. G; SILVA, M. R. A; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, abr. 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

NOVAES, C. G; YAMAKI, R. T; PAULA, V. F; JUNIOR, B. B. N; BARRETO, J. A; VALASQUES, G. S; BEZERRA, M. A. Optimization of Analytical Methods Using Response Surface Methodology - Part I: Process Variables. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 1184–1215, 2017.

OBANDO, M. A.; ESTELA, J. M.; CERDÀ, V. Multi-syringe chromatography (MSC) system for the on-line solid-phase extraction and determination of hydrochlorothiazide and losartan potassium in superficial water, groundwater and wastewater outlet samples. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 48, n. 1, p. 212–217, 2008.

OLIVERO, R. A.; NOCERINO, J. M.; DEMING, S. N. Experimental Design and Optimization. **Handbook of Environmental Chemistry**, v. 2, p. 73–122, 1995.

OOSTERHUIS, M.; SACHER, F.; TER LAAK, T. L. Prediction of concentration levels of metformin and other high consumption pharmaceuticals in wastewater and regional surface water based on sales data. **Science of the Total Environment**, v. 442, p. 380–388, 2013.

PAIVA, V. A. B; PANIAGUA, C. E. S; RICARDO, I. A; GONCALVES, B. R; MARTINS, S. P; DANIEL, D; MACHADO, A. E. H; TROVO, A. G. Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1086–1092, 2018.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. DOS S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 347–352, 2015.

PERINI, J. A. L; TONETTI, A. L; VIDAL, C; MONTAGNER, C. C; NOGUEIRA R. F. P. Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under

ultraviolet germicidal irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 761–771, 2018.

PÓVOA, R; BARROSO, W. S; BRANDÃO, A. A; JARDIM, P. C. V; BARROSO, O; PASSARELLI JR., O; GEMELLI, J. R; FEITOSA, A; JARDIM, T. V; CARNEIRO, S. B; AMODEO, C; FILHO, M. O; NOGUEIRA, A. R; MORAIS, N. S; SCALA, L. C. N; GONZAGA, C; SOUZA, D. S. M; PAIVA, A. M. G; MALACHIAS, M. V. B; MION JR, D; MOTA-GOMES, M. A; BARBOSA, E. C. D; SOUSA, M. G; BIANCO, H. T; FONSECA, F. A. H; KALIL, M; MIRANDA, R. D; UEHARA, C. A; SANJULIANI, A. F. I Brazilian Position Paper on Antihypertensive Drug Combination. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, v. 102, n. 3, p. 203–210, 2014.

PUCKOWSKI, A; MIODUSZEWSKA, K; ŁUKASZEWICZ, P; BORECKA, M; CABAN, M; MASZKOWSKA, J; STEPNOWSKI, P. Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 127, p. 232–255, 2016.

RADOVANOVIC, C. A. T; SANTOS, L. A; CARVALHO, M. D. B; MARCON, S. S. Arterial Hypertension and other risk factors associated with cardiovascular diseases among adults. **Revista Latino-Americana de Enfermagem**, v. 22, n. 4, p. 547–553, 2014.

RAHIM POURAN, S.; ABDUL AZIZ, A. R.; WAN DAUD, W. M. A. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53–69, 2015.

RIBEIRO, W.; MUSCARÁ, M. Características farmacocinéticas de antagonistas de cálcio, inibidores da ECA e antagonistas de angiotensina II em humanos. **Rev Bras Hipertens** vol, v. 8, n. 1, p. 114–124, 2001.

RIVERA-UTRILLA, J; SANCHEZ-POLO, M; FERRO-GARCIA, M. A; PRADOS-JOYA, G; OCAMPO-PEREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J; AMOR, C; FERNANDES, J. R; TAVARES, P. B; LUCAS, M. S; PERES, J. A. Treatment of crystallized-fruit wastewater by UV-A LED photo-Fenton and coagulation-flocculation. **Chemosphere**, v. 145, p. 351–359, 2016.

RODRIGUEZ-NARVAEZ; O. M. PERALTA-HERNANDEZ, J. M; GOONETILLEKE, A; BANDALA, E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

ROMERO, V; ACEVEDO, M. P; GIMÉNEZ, J. ESPLUGAS, S. Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the  $\beta$ -blocker metoprolol. **Water Research**, v. 88, p. 449–457, 2016.

SABER, A; HASHEMINEJAD, H; TAEBI, A; GHAFARI, G. Optimization of Fenton-based treatment of petroleum refinery wastewater with scrap iron using response surface methodology. **Applied Water Science**, v. 4, n. 3, p. 283–290, 2014.

SALAZAR, C; CONTRERAS, N; MANSILLA, H. D; YANEZ, J. Electrochemical degradation of the antihypertensive losartan in aqueous medium by electro-oxidation with boron-doped diamond electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 84–92, 2016.

SANTOS, T. S.; BATISTA, M. C.; POZZA, S. A.; ROSSI, L. S. Análise da eficiência energética, ambiental e econômica entre lâmpadas de LED e convencionais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 4, p. 595–602, 2015.

SHEMER, H.; KUNUKCU, Y. K.; LINDEN, K. G. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 63, n. 2, p. 269–276, 2006.

SILVA, C. G. A. DA; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.

SILVA, M. B.; HERREROS, M. M. A. G.; BORGES, F. Q. Gestão integrada dos recursos hídricos como política de gerenciamento das águas no Brasil. **Revista de Administração da UFMS**, v. 10, n. 1, p. 101, 17 abr. 2017.

SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; ALPENDURADA, M. F. Suspended TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 301–309, 2012.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004, v. 3, 83 p. **Caderno Temático**, v. 03, p. 83, 2004.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, abr. 2006.

TIBURTIUS, E. R. L.; SCHEFFER, E. W. O. Triclosan: Fate in the Environment and Perspectives in the Treatment of Public Water Supply. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1144–1159, 2014.

TIBURTIUS, R. F.; ZAMORA, P.P. Degradação de BTX via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v.28, n. 1, p. 61-64, 2005.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. **Dyes and Pigments**, v. 100, n. 1, p. 184–189, 2014.

VELOUTSOU, S.; BIZANI, E.; FYTIANOS, K. Photo-Fenton decomposition of  $\beta$ -blockers atenolol and metoprolol; study and optimization of system parameters and identification of intermediates. **Chemosphere**, v. 107, p. 180–186, 2014.

VERMA, M.; HARITASH, A. K. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102886, 2019.

VETTORELLO, G.; BRANDT, V.; DALLAZEN, M. C.; KUNH, D.; ETGETON, H. P.; SPELLMEYER, J. G.; CARLESSO, W. M.; HOEHNE, L. Micropoluentes em água – o novo desafio emergente. **Revista Caderno Pedagógico**, v. 14, n. 1, 2017.

VILLA, R. D.; APOLINÁRIO DA SILVA, M. R.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de

laticínios. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1799–1803, 2007.

VISHNUGANTH, M. A; REMYA, N; KUMAR, M; SELVARAJU, N. Photocatalytic degradation of carbofuran by TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon: Model for kinetic, electrical energy per order and economic analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 201–207, 2016.

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal of Hazardous Materials**, p. 103–112, 2019.

WANDERLEY, T. C. A evolução das lâmpadas e a grande revolução dos LEDs. v. 01, p. 1–17, 2014.

WANG, Q.; YANG, Z. Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 358–365, 2016.

YIN, R.; SHANG, C.; ENGINEERING, E. UV LED 101 : Fundamentals and Applications of UV LEDs in Water Treatment. v. 20, n. 1, p. 36–41, 2017.

ZALAZAR, C. S; LABAS, MA. D; MARTÍN, C. A; BRANDI, R. J; ALFANO, O. M; CASSANO, A. E. The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data. **Chemical Engineering Journal**, v. 109, n. 1, p. 67–81, 2005.