

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS – UEA**  
**ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST**  
**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**LUANE BERNARDE SÁ**

**DEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO POR FOTÓLISE DIRETA E  
PEROXIDAÇÃO FOTO-ASSISTIDA EM REATOR TUBULAR**

MANAUS

2022

**LUANE BERNARDE SÁ**

**DEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO POR FOTÓLISE DIRETA E  
PEROXIDAÇÃO FOTO-ASSISTIDA EM REATOR TUBULAR**

**Monografia apresentada ao Curso de Graduação em  
Engenharia Química da Escola Superior de Tecnologia da  
Universidade do Estado do Amazonas, para obtenção do  
título de Bacharel em Engenharia Química.**

**Orientador: Prof. Dr. Clairon Lima Pinheiro**

**MANAUS**

**2022**

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
**Sistema Integrado de Bibliotecas da Universidade do Estado do Amazonas.**

S111d Sá, Luane Bernarde  
Degradação de diclofenaco por fotólise direta e  
peroxidação foto-assistida em reator tubular / Luane  
Bernarde Sá. Manaus : [s.n], 2022.  
49 f.: color.; 1 cm.

TCC - Graduação em Engenharia Química -  
Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2022.  
Inclui bibliografia  
Orientador: Pinheiro, Clairon Lima

1. diclofenaco. 2. degradação. 3. Processos  
Oxidativos Avançados. 4. Batelada. I. Pinheiro, Clairon  
Lima (Orient.). II. Universidade do Estado do Amazonas.  
III. Degradação de diclofenaco por fotólise direta e  
peroxidação foto-assistida em reator tubular

**Elaborado por Jeane Macelino Galves - CRB-11/463**

**LUANE BERNARDE SÁ**

**DEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO POR FOTÓLISE DIRETA E  
PEROXIDAÇÃO FOTO-ASSISTIDA EM REATOR TUBULAR**

**Monografia de Conclusão de Curso para obtenção do título de Engenheiro, Habilitação  
em Engenharia Química – Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do  
Amazonas**

**Banca Examinadora:**



\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Clairon Lima Pinheiro – Orientador**



\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro – CEULM/ULBRA**



\_\_\_\_\_  
**Prof. Dra. Érica Simplicio de Souza - UEA**

**Conceito: Aprovado.**

**Manaus, 16 de Maio de 2022.**

Dedico este trabalho aos meus pais, irmã e toda a minha família que, com carinho e apoio, tornaram possível chegar nesta etapa tão importante de minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pois sei que Ele esteve ao meu lado durante toda a graduação, me abençoando com momentos felizes e me dando forças nos momentos difíceis.

Aos meus pais, Mailce e Antônio, por não colocarem obstáculos na minha formação acadêmica me proporcionando sempre as melhores escolas durante a formação básica, cursos de idiomas e me apoiando a mudar para Manaus para cursar Engenharia Química.

Aos meus tios, Odinaide e Heraldo que me acolheram em Manaus como filha e que me deram o suporte em inúmeras situações únicas para uma jovem de 18 anos desde ensinar o caminho para a faculdade até me acompanhar na abertura da primeira conta do banco.

Ao meu melhor amigo e namorado, Gabriel Lima, por estar comigo durante todos os sábados dos últimos 2 meses realizando os experimentos desse trabalho e por sempre me lembrar que eu era capaz quando conciliar os estudos e estágio ficava difícil.

A outro Gabriel super importante para a realização desse trabalho, Gabriel Jean, voluntário de iniciação científica, por ter preparado durante as semanas os mais de 20 garrafrões de água destilada necessários para a execução dos experimentos.

Ao meu orientador Professor Clairon Pinheiro, que me orientou em todas as minhas pesquisas acadêmicas como iniciação científica e o presente trabalho, estando disponível para retirada de dúvidas inclusive aos sábados, quando eu realizava os ensaios do TCC.

Ao grupo de pesquisa Química Aplicada à Tecnologia, em especial às técnicas de laboratório Sara e Jéssica, por me auxiliarem nas análises em espectrofotômetro das amostras.

Finalmente agradeço a todo o corpo docente do curso de Engenharia Química e Ciclo básico bem como aos amigos que conheci durante a faculdade pelos ensinamentos e por promoverem momentos de leveza durante o curso.

## RESUMO

A água é um bem indispensável para a manutenção da vida, por esse motivo, a qualidade das águas tem sido um assunto frequentemente discutido e estudado. Nesse contexto, nas últimas décadas, pesquisadores de diversas partes do mundo relataram a presença de contaminantes em pequeníssimas concentrações nos efluentes das ETEs (Estações de Tratamento de Esgoto), na faixa de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ , que foram chamados de micropoluentes emergentes. Dentre eles os fármacos como o diclofenaco têm sido constantemente detectados. Com relação a degradação desses poluentes, os Processos Oxidativos Avançados têm mostrado bons resultados. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a degradação do diclofenaco de potássio em meio aquoso através da fotólise direta e peroxidação fotoassistida ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) em reator tubular operando em batelada. O reator utilizado nos experimentos está disponível no laboratório de Engenharia Química da UEA – EST e consiste em um cilindro de titânio que contém uma lâmpada UV de 254 nm por onde passa a solução a ser tratada, além disso uma bomba conectada ao reator proporciona a circulação contínua da solução. Para analisar a degradação, foi realizado um planejamento experimental  $2^2$  com triplicata no ponto central considerando as variáveis vazão e tempo. Para os dois métodos, a degradação máxima foi obtida com o limite inferior de vazão (120 L/h) e limite superior do tempo (2 horas). Foi atingida a degradação máxima de 8,1% pelo método de fotólise direta e 35,2 % por  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , para os quais apenas o tempo se mostrou significativo estatisticamente a um nível de confiança de 95%. Além disso, pôde-se observar a mudança de coloração da solução de incolor para esverdeada devido a formação de dímeros ao expor o diclofenaco a luz UV. Dessa forma, conclui-se que a peroxidação fotoassistida é o método mais promissor para degradação do diclofenaco de potássio e, por isso, diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podem ser estudadas em trabalhos futuros a fim de se obter a degradação completa do fármaco.

Palavras-chave: diclofenaco. Degradação. Processos Oxidativos Avançados. Batelada.

## ABSTRACT

Water is an essential asset for the maintenance of life, for this reason, water quality has been a subject often discussed and studied. In this context, in the last decades, researchers from different parts of the world reported the presence of contaminants in very small concentrations in the effluents of WWTP (Wastewater Treatment Plant), in the range of  $\mu\text{g/L}$  and  $\text{ng/L}$ , which were called emerging micropollutants. Among them, drugs such as diclofenac have been constantly detected. Regarding the degradation of these pollutants, Advanced Oxidative Processes have shown good results. In this sense, the present work aimed to evaluate the degradation of potassium diclofenac in water base through direct photolysis and photo-assisted peroxidation ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) in a tubular reactor operating in batch. The reactor used in the experiments is available in the Chemical Engineering laboratory at UEA – EST and consists of a titanium cylinder that contains a 254 nm UV lamp through which the solution to be treated passes, in addition a pump connected to the reactor provides circulation continuum of the solution. To analyze the degradation, an experimental design  $2^2$  was carried out with triplicate at the central point, considering the variables flow and time. For both methods, the maximum degradation was obtained with the lower flow limit (120 L/h) and upper time limit (2 hours). A maximum degradation of 8.1% was reached by the direct photolysis method and 35.2% by  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , for which only time was statistically significant at a confidence level of 95%. In addition, it was possible to observe the color change of the solution from colorless to greenish due to the formation of dimers when exposing diclofenac to UV light. Thus, it is concluded that photo-assisted peroxidation is the most promising method for the degradation of potassium diclofenac and, therefore, different concentrations of  $\text{H}_2\text{O}_2$  can be studied in future works in order to obtain the complete degradation of the drug.

Keywords: diclofenac. Degradation. Advanced Oxidative Processes. Batch.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de água na Terra.....	14
Figura 2 - Estrutura molecular diclofenaco.....	22
Figura 3 - Reator cilíndrico de aço inoxidável.....	26
Figura 4 - Esquema do FFR.....	26
Figura 5 - Reator de fotólise UV empregado na degradação do Diclofenaco de Potássio.....	27
Figura 6 - Fluxograma da metodologia.....	28
Figura 7 - Fluxograma dos experimentos.....	31
Figura 8 - Curva analítica do diclofenaco em 275 nm.....	32
Figura 9 - Diagrama de Pareto para degradação do diclofenaco por fotólise direta.....	35
Figura 10 - Superfície de resposta para degradação do diclofenaco por fotólise.....	36
Figura 11 - Diagrama de Pareto para degradação do diclofenaco por peroxidação fotoassistida.....	38
Figura 12 - Gráfico de contorno para degradação do diclofenaco por peroxidação fotoassistida.....	39
Figura 13 - Tanque com soluções de diclofenaco antes e após tratamento por POA.....	40
Figura 14 - Rota proposta de formação de dímeros.....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Equivalentes populacionais por atividade industrial. ....	19
Tabela 2 – Classificação e fonte dos micropoluentes emergentes.....	20
Tabela 3 – Parâmetros e níveis do planejamento experimental utilizado para avaliar a degradação do diclofenaco. ....	28
Tabela 4 – Matriz de planejamento experimental codificada.....	29
Tabela 5 – Absorbâncias das soluções de diclofenaco em diferentes concentrações.....	32
Tabela 6 – Degradação das amostras de diclofenaco após tratamento por fotólise. ....	33
Tabela 7 – Efeitos das variáveis vazão e tempo na degradação do diclofenaco .....	34
Tabela 8 – Degradação das amostras de diclofenaco após tratamento por peroxidação fotoassistida .....	37
Tabela 9 – Efeitos das variáveis vazão e tempo na degradação do diclofenaco por peroxidação fotoassistida .....	37
Tabela 10 – Degradações obtidas em diferentes métodos de POA .....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AAS	Ácido acetilsalicílico
AINE	Anti-inflamatório não esteroide
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
EP	Equivalente populacional
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
HO <sup>-</sup>	Ânion Hidroxila
HO•	Radical Hidroxila
O <sub>3</sub>	Ozônio
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado
R•	Radical R
UV	Radiação Ultravioleta
$\lambda$	Comprimento de onda, nm

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	14
2.1 A ÁGUA NA NATUREZA .....	14
2.1.1 Uso da água .....	14
2.1.2 Impurezas encontradas na água.....	15
2.2 EFLUENTES.....	16
2.2.1 Esgotos sanitários .....	16
2.2.2 Esgotos industriais.....	18
2.3 MICROPOLUENTES EMERGENTES.....	19
2.3.1 Fármacos nos Corpos Hídricos .....	20
2.3.2 Diclofenaco de Potássio .....	21
2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	23
2.4.1 Radiação Ultravioleta e Fotólise Direta.....	24
2.4.2 Peroxidação Fotoassistida.....	24
2.6 REATORES QUÍMICOS E POA .....	25
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	27
3.1 REATOR DE FOTÓLISE UV .....	27
3.2 FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA.....	28
3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	28
3.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES EXPERIMENTAIS DE DICLOFENACO .....	29
3.5 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA.....	30
3.6 ENSAIOS NO REATOR .....	30
3.7 MÉTODO ANALÍTICO .....	31
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	32
4.1 CURVA ANALÍTICA DO DICLOFENACO .....	32
4.2 DEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO PELO MÉTODO DE FOTÓLISE DIRETA.....	33
4.3 DEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO POR PEROXIDAÇÃO FOTOASSISTIDA (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) .....	36
4.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE DEGRAÇÃO DO DICLOFENACO .....	39
4.5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	41
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	43
<b>6 PERSPECTIVAS</b> .....	44

<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>45</b>
--------------------------	-----------

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o crescente aumento populacional e a expansão industrial intensificaram os quadros de contaminação atmosférica, do solo e dos recursos hídricos ao redor do mundo. Destes, a qualidade das águas tem sido um assunto extensamente discutido, tendo em vista a sua importância tanto para a existência da vida quanto para a prática das diversas atividades humanas como o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica, entre outros. Diante desse cenário, temas como minimização, reúso e tratamento de resíduos estão sendo cada vez mais notados. (MELO et al., 2009)

No Brasil, o déficit de infraestrutura de saneamento é um dos entraves quando o assunto é preservação dos mananciais. De acordo com o Atlas Esgotos – Despoluição de Bacias Hidrográficas lançado em 2017, o país dispõe de apenas 2952 estações de tratamento de esgotos (ETEs) que estão concentradas em 30% das cidades. Na região Norte, por exemplo, somente 21,70% do esgoto recebe algum tipo de tratamento. Assim, esses dados devem ser observados como um alerta para a qualidade das águas do país. (ANA, 2019; SNIS, 2020).

A partir da década de 70, um grupo de contaminantes não compreendidos pela legislação começou a despertar o interesse de estudiosos ao serem encontrados em pequenas concentrações nos efluentes de estações de tratamento de esgoto. Essas substâncias foram denominadas de micropoluentes emergentes. A presença desses poluentes mesmo que em níveis baixos na água, na ordem de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ , é preocupante visto que alguns podem permanecer por muito tempo no ambiente e se bioacumular em tecidos gordurosos dos seres vivos, com toxicidade relativamente desconhecida. (VETTORELLO et al., 2017)

Dentre os micropoluentes emergentes, os fármacos merecem atenção especial já que mesmo em pequenas concentrações são substâncias biologicamente ativas. Desse grupo, o diclofenaco se destaca por ser o anti-inflamatório não esteroide mais prescrito em todo o mundo e por isso, encontrado tanto em estações de tratamento de efluentes quanto em águas superficiais destinadas ao abastecimento. (GELLER et al., 2012)

Os tratamentos convencionais realizados nas ETEs geralmente são baseados em processos químicos, físicos e biológicos. Por ser possível tratar um maior volume de efluente de maneira eficiente em relação a remoção da matéria orgânica, além de serem mais baratos, os processos biológicos são os mais utilizados. Entretanto, apesar da eficiência, a taxa de remoção de fármacos para sistemas convencionais de lodo ativado ainda está na faixa de 50%, o que evidencia a necessidade de se buscar outras opções de tratamento para essa nova classe de poluente. (VETTORELLO et al., 2017)

Diante desse cenário, os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como alternativa ao tratamento de efluentes convencional. Eles se baseiam na oxidação através de radicais hidroxilas gerados, que por serem pouco seletivos são capazes de degradar uma vasta gama de substâncias. (VETTORELLO et al., 2017)

Existem uma série de POAs que podem ser utilizados na degradação de poluentes persistentes, dentre eles estão a fotólise direta e a peroxidação fotoassistida. O primeiro utiliza apenas radiação como fonte de energia externa para deteriorar o composto de interesse, já no segundo a fotólise de um forte oxidante, como o peróxido de hidrogênio, através da irradiação UV gera os radicais hidroxilas necessários para oxidar o contaminante. (KATSUMATA, 2014)

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo geral degradar o micropoluinte emergente diclofenaco de potássio em meio aquoso através da fotólise direta e peroxidação fotoassistida ( $H_2O_2/UV$ ) em reator tubular operando em batelada. Além disso, os objetivos específicos desse trabalho foram:

- i. Analisar os efeitos das variáveis vazão e tempo sobre a degradação de diclofenaco de potássio utilizando fotólise direta;
- ii. Analisar os efeitos das variáveis vazão e tempo sobre a degradação do diclofenaco de potássio utilizando peroxidação fotoassistida;
- iii. Comparar a eficiência, na degradação de diclofenaco de potássio, entre os métodos de POA: fotólise direta e peroxidação fotoassistida;

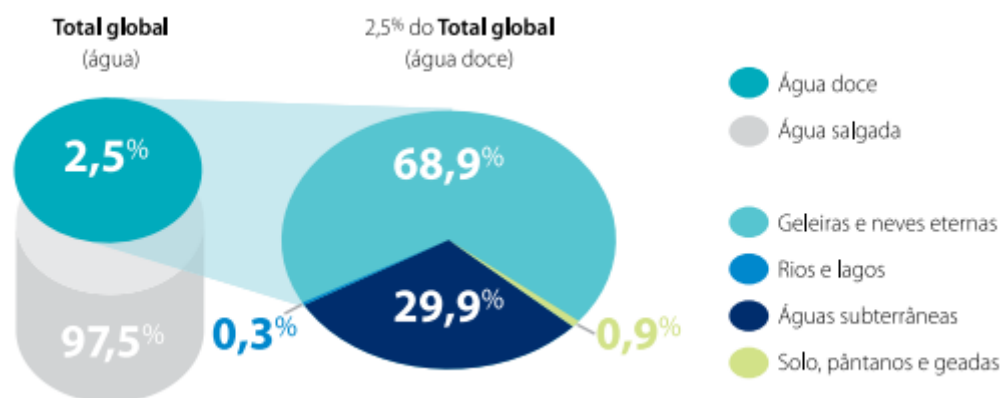
## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 A ÁGUA NA NATUREZA

A água é o recurso natural indispensável para a existência e manutenção da vida. As moléculas de H<sub>2</sub>O representam 70% da massa corporal do organismo humano e são fundamentais para a troca de substâncias no meio celular e regulação da temperatura. Além disso, a água é capaz de dissolver grande parte das substâncias conhecidas e pode ser encontrada nos três estados físicos: sólido, líquido e gasoso. (MMA, 2005)

Apesar do planeta Terra ser abundante em água, com cerca de 70% da sua superfície coberta por essa substância, apenas uma pequena parcela, cerca de 0,3%, encontra-se no estado líquido superficial de fácil extração nos rios e lagos, como mostra a Figura 01.

**Figura 1** - Distribuição de água na Terra.



Fonte: ANA (2019).

#### 2.1.1 Uso da água

A quantidade de água consumida em um país está diretamente relacionada com o seu crescimento econômico e com o seu processo de urbanização. No Brasil, a demanda pelo líquido cresceu aproximadamente 80% nas últimas décadas e até 2030 é estimado que ocorra ainda um aumento de 30% no consumo. (ANA, 2019)

De acordo com a Agência Nacional das águas, a água utilizada possui três classificações:

- Retirada: refere-se a parcela de água recolhida para uma determinada atividade.
- Retorno: é a quantidade de água recolhida para uma determinada atividade que é devolvida para os corpos hídricos.

- Consumo: diz respeito a quantidade de água que não retorna aos corpos hídricos, em outras palavras, é a diferença entre a parcela retirada e o retorno.

Atualmente, o setor com maior demanda de água no Brasil é a agricultura, seguido pelo abastecimento urbano e pela indústria. Destes, a agricultura tem impactos relevantes no consumo de água, pois além de exigir grande quantidade de água para suplementar seu sistema de irrigação, possui a menor taxa de retorno direto ao corpo d'água quando comparado aos demais setores. (USOS DA ÁGUA, 2017)

Por outro lado, o setor urbano possui a maior taxa de retorno de água (cerca de 390,6 m<sup>3</sup>/s), no entanto é o principal responsável por diminuir a qualidade de água dos mananciais. Isso porque a água retirada dos rios e reservatórios subterrâneos retorna ao meio ambiente na forma de esgoto e 45% deste não recebe tratamento, sendo despejado “in natura” nos corpos hídricos. Tal fato associado as perdas físicas que ocorrem no sistema, em média 36% para o Brasil, contribuem para a escassez desse recurso, sendo necessário explorar reservas hídricas cada vez mais distantes. (MMA, 2005; USOS DA ÁGUA, 2017)

### **2.1.2 Impurezas encontradas na água**

A água possui diversos componentes que alteram o seu grau de pureza. Tais elementos podem ser classificados de acordo com as suas características físicas, químicas e biológicas. (SPERLING, 1995)

- Características físicas: as impurezas físicas referem-se, na grande maioria, aos sólidos encontrados na água. Essa matéria pode estar em suspensão, coloidais ou dissolvidos, de acordo com o seu tamanho.
- Características químicas: essas características são ainda divididas em matéria orgânica ou inorgânica, que representam os sólidos voláteis e não voláteis quando estes são submetidos a uma temperatura de 550 °C.
- Características biológicas: diz respeito aos microrganismos existentes na água, levando em consideração o seu papel no processo de depuração de cargas poluidoras bem como a sua relação com doenças de veiculação hídrica.

Essa caracterização é realizada através de parâmetros, obtidos de forma rotineira em laboratórios, que representam, ao final, a qualidade da água de uma determinada região. É importante ressaltar que esses parâmetros fornecem uma análise geral, em outras palavras, podem ser utilizados para caracterizar águas de abastecimento (superficiais ou subterrâneas),

residuárias (brutas e tratadas) além da caracterização ambiental de corpos d'água receptores (rios e lagos). (SPERLING, 1995)

Os parâmetros físicos mais utilizados são: temperatura, cor, odor e sabor, turbidez e série de sólidos. Já dentre os parâmetros químicos pode-se citar: pH, alcalinidade, acidez, dureza, ferro e manganês, cloretos, nitrogênio, fósforo, oxigênio dissolvido, matéria orgânica e micropoluentes orgânicos e inorgânicos. Os parâmetros biológicos analisam a presença dos principais microrganismos indicadores de contaminação fecal, como: coliformes termotolerantes, *Escherichia coli*, *Giardia spp.* e *Cryptosporidium spp.* (FUGITA, 2018)

## 2.2 EFLUENTES

De acordo com a resolução CONAMA n°430 de 13 de maio de 2011, efluente é o termo usado para caracterizar os rejeitos líquidos procedentes de diversas atividades ou processos. Normalmente, esses resíduos são classificados de duas formas de acordo com a sua origem: esgotos sanitários e os industriais. (ARCHELA et al., 2003; BRASIL, 2020)

### 2.2.1 Esgotos sanitários

Os esgotos sanitários são constituídos em sua maioria por despejos domiciliares, mas também por águas pluviais, águas de infiltração e, em alguns casos, rejeitos industriais em pequena quantidade. Os efluentes domésticos são originários de residências, instituições, edifícios comerciais ou qualquer instalação que disponha de banheiro, lavanderia, cozinha ou qualquer área que utilize água para fins domésticos. (JORDÃO e PESSOA, 2011)

Os esgotos domésticos são constituídos principalmente de água de banho, urina, fezes, restos de comida, sabão, detergentes entre outros. Os detergentes contêm hidróxido de sódio ou potássio que favorecem o crescimento de algas prejudiciais à saúde humana e para a vida aquática. Além disso, a elevada concentração de matéria orgânica presente nesse efluente associado à dificuldade de absorção de oxigênio na água, favorecem o crescimento de microrganismos anaeróbios que levam ao surgimento de odores e proliferação de insetos, o que evidencia a necessidade de tratamentos adequados. (JORDÃO e PESSOA, 2011; ZANELLA et al., 2018)

Para tratar os efluentes domésticos é preciso conhecer suas características físicas, químicas e biológicas, segundo a Fundação Nacional de Saúde, pode-se citar: (ESGOTAMENTO SANITÁRIO, 2020)

#### a) Características físicas

As principais características físicas dos efluentes domésticos são:

- **Matéria sólida:** a concentração de sólidos nos esgotos domésticos é de apenas 0,1%, sendo o restante (99,9%) água.
- **Temperatura:** a temperatura do efluente é superior a temperatura da água de abastecimento e quanto mais elevada maior será a velocidade de decomposição do esgoto.
- **Odor:** os odores ocorrem devido aos gases formados no processo de decomposição. O odor característico do ovo podre produzido pelo gás sulfídrico é comum de ser percebido próximo aos corpos d'água com elevados índices de poluição.
- **Cor e turbidez:** são parâmetros imediatos do grau de decomposição do esgoto. A cor cinza acompanhada de turbidez indica um esgoto fresco, já a cor preta é típica do esgoto velho.
- **Variação de vazão:** a variação de vazão dos efluentes domésticos depende dos costumes dos habitantes de uma região. Esse parâmetro é calculado tendo como base o consumo médio diário de água de um indivíduo. Estima-se que do consumo de água, 80% é lançado na rede coletora na forma de esgoto.

#### b) Características químicas

As principais características químicas do esgoto doméstico são:

- **Matéria orgânica:** corresponde a 70% dos sólidos presentes no esgoto. Dessa porcentagem, as proteínas são o grupo mais presente (40% a 60%), seguido pelos carboidratos (25% a 50%), gorduras e óleos (10%), uréia, entre outros.
- **Matéria inorgânica:** constituída por areia e substâncias minerais.

#### c) Características biológicas

Como características biológicas dos esgotos domésticos, pode-se citar:

- **Microrganismos de águas residuais:** são representados pelos fungos, protozoários, vírus, algas e principalmente pelas bactérias. Estas possuem a função de decompor e estabilizar a matéria orgânica do efluente.

- Indicadores de poluição: existem diversos organismos cuja presença funciona como um indicador de poluição. Os organismos do grupo coliformes são os mais adotados como indicadores por serem típicos do intestino humano e de mamíferos no geral.

### 2.2.2 Esgotos industriais

Os efluentes industriais são originados pela utilização da água em diferentes unidades do processo produtivo de uma indústria. Esse recurso é empregado de diversas maneiras e fins nas fábricas seja como líquido de resfriamento e aquecimento; como constituinte do produto; na lavagem de máquinas, tubulações e pisos; no esgoto sanitário dos funcionários, entre outros. Dessa forma, as características qualitativas e quantitativas desse tipo de efluente são bastante variáveis. (GIORDANO, 2004; JORDÃO e PESSOA, 2011)

Um indicador comumente utilizado para mensurar o grau poluidor de uma determinada indústria é o equivalente populacional. Ele expressa a equivalência entre o potencial poluidor de uma indústria (geralmente em termos de matéria orgânica) e uma determinada população que produz a mesma carga poluidora. Nesse sentido, quando o despejo de uma indústria apresenta um equivalente populacional de 10.000 habitantes significa dizer que a carga potencial do efluente industrial é a mesma que a gerada por uma localidade de 10.000 habitantes. (FUGITA, 2018; SPERLING, 1995)

O equivalente populacional (EP) de DBO pode ser encontrado através da Equação 1 abaixo:

$$EP = \frac{\text{carga de DBO da indústria } \left(\frac{kg}{d}\right)}{\text{contribuição per capita de DBO } \left(\frac{kg}{hab.d}\right)} \quad (1)$$

Sendo,

EP = equivalente populacional (hab);

DBO = demanda bioquímica de oxigênio (kg/d);

A Tabela 1 mostra o equivalente populacional de algumas indústrias considerando contribuição de 60g DBO/hab. dia.

**Tabela 1** - Equivalentes populacionais por atividade industrial.

<b>Atividade Industrial</b>	<b>Unidade</b>	<b>Equivalente Populacional (hab.)<sup>(*)</sup></b>
Lacticínio sem queijaria	1000 L leite	25 - 70
Lacticínio com queijaria	1000 L leite	45 – 230
Usina de açúcar	1 ton de beterrabas	45 – 70
Cervejaria	1000 L cerveja	150 – 350
Destilaria	1000 L cereais	2000 – 3500
Fábrica de fermento biológico	1 ton de fermento	5000 – 7000
Alvejamento de tecidos	1 ton de produto	1000 – 3500
Indústria de linho	1 ton de linho bruto	700 – 1000
Fábrica de papel	1 ton de papel	200 – 900
Lavanderia	1 ton de roupa	350 – 900
Vazamento de óleo mineral	1 ton de óleo	11000
Aterro sanitário de lixo	1 há de área	45

Fonte: GIORDANO (2004).

(\*) Equivalente Populacional de águas residuárias das indústrias, referidos a uma DBO de 60 g./habxdia

### 2.3 MICROPOLUENTES EMERGENTES

Nas últimas décadas, um grupo de poluentes têm atraído a atenção de pesquisadores devido ao elevado risco que apresentam agravado pelo fato de não estarem incluídos nas legislações ambientais. Esses contaminantes foram chamados de micropoluentes emergentes. (MONTAGNER et al., 2017)

Os micropoluentes emergentes são contaminantes que só puderam ser detectados nos últimos anos através do desenvolvimento de técnicas analíticas sensíveis e mais complexas. Isso porque esses analitos são encontrados em concentrações muito baixas na água, na faixa de µg/L e ng/L, com sua toxicidade a organismos terrestres pouco conhecida. (VETTORELLO et al., 2017)

Atualmente, mais de 100 compostos químicos sintéticos são despejados em águas superficiais através das águas residuárias. Esses compostos são provenientes de diversos produtos de uso doméstico, industrial ou agrícola tais como: fármacos, produtos de higiene pessoal (como protetores solares), hormônios, drogas ilícitas, adoçantes artificiais, pesticidas,

retardantes de chama bromados, compostos perfluorados, siloxanos, entre outros. A classificação completa desses micropoluentes podem ser observadas na Tabela 2. (MONTAGNER et al., 2017; SOARES e LEÃO, 2015)

**Tabela 2** - Classificação e fonte dos micropoluentes emergentes.

<b>Categoria</b>	<b>Subclasse</b>	<b>Principais fontes</b>
Fármacos	Drogas (anti-inflamários, anticonvulsivos, antibióticos, estimulantes, analgésicos e outros)	Esgotos domésticos, efluente de hospital, escoamento CAC*, aquicultura
Produtos de cuidado pessoal	Fragrâncias, desinfetantes, filtros solares, repelentes de insetos e outros	Esgotos domésticos
Hormônios esteroides	Estrogênios	Esgoto doméstico, escoamento CAC
Surfactantes	Surfactantes não iônicos	Esgoto doméstico, efluente industrial
Químicos industriais	Retardantes de chama	Esgoto doméstico, efluentes industriais
Agrotóxicos	Inseticidas, herbicidas, fungicidas e outros	Esgoto doméstico, escoamento superficial em áreas agrícolas

Fonte: VETTORELLO et al. (2017).  
CAC\*: Criadouros de animais confinados

Dentre as classes de micropoluentes, os fármacos merecem destaque. Isso porque são substâncias biologicamente ativas, mesmo em pequenas concentrações, por isso alguns efeitos podem ocorrer em doses muito inferiores aquelas recomendadas terapêuticamente. Como exemplo, foi verificado em um estudo recente que o analgésico contendo *acetaminophen* afeta a produção de testosterona em níveis 100 vezes mais baixos do que a dose usual e meninos cujas mães utilizaram o medicamento durante a gestação, tiveram problemas de reprodução. (SOARES e LEÃO, 2015)

### 2.3.1 Fármacos nos Corpos Hídricos

Os fármacos são substâncias químicas sintetizadas com o intuito de gerar respostas fisiológicas em humanos, animais e plantas. Dentre os medicamentos, os analgésicos e anti-inflamatórios são as classes mais consumidas. Isso porque em muitos países esses remédios não precisam de prescrições médicas para serem adquiridos, além de serem os mais receitados. (LIMA et al., 2017)

As Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) são as principais rotas de entrada dos fármacos nos corpos d'água, já que de acordo com estudos recentes, as substâncias presentes nos medicamentos não são removidas pelos tratamentos convencionais das ETEs e permanecem no ambiente. Para os organismos aquáticos, concentrações na ordem de ng/L dos fármacos podem modificar o seu sistema endócrino afetando o crescimento, desenvolvimento e/ou reprodução, o que é um fato preocupante para os elos da cadeia trófica que se alimentam dos animais contaminados, em especial para o ser humano que se encontra no topo da cadeia. (ESCHER et al., 2019)

Apesar do potencial efeito negativo dos fármacos na cadeia alimentar, os relatos dos seus impactos ambientais são escassos no Brasil. Os trabalhos realizados até o momento, se concentraram na detecção, remoção ou nos efeitos tóxicos dessas substâncias químicas no ambiente. (ESCHER et al., 2019)

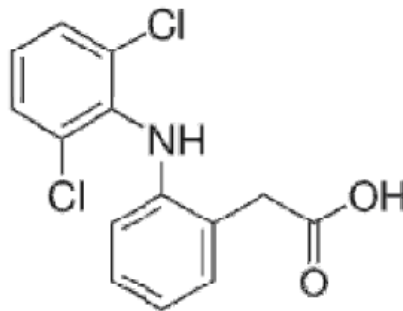
O diclofenaco encontra-se entre os anti-inflamatórios mais tóxicos de acordo com estudos de exposição aguda. Ghelfi (2014) através de ensaios com o peixe *Rhamdia quelen*, detectou alterações hematológicas e renais na espécie após 96 horas de exposição nas concentrações de 20 µg/L. Hoeger et al. (2005) ao estudarem os efeitos tóxicos do diclofenaco sobre a truta marrom, peixe nativo dos rios alemães, em concentrações do fármaco próximas às registradas em ambientes aquáticos, observaram alterações no fígado e nas brânquias dos animais.

Diante disso, nota-se a necessidade de estudar técnicas de tratamento avançado para reduzir o potencial impacto ambiental de efluentes contendo fármacos e seus derivados. (LIMA et al., 2017)

### **2.3.2 Diclofenaco de Potássio**

O diclofenaco é um anti-inflamatório não esteroide (AINEs) que atua através da diminuição das substâncias prostaglandinas pelo corpo. Comercialmente, este fármaco encontra-se na forma de sais de sódio, potássio ou sódio/misoprostol, sendo as duas primeiras formulações as mais comuns. Sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 2. (BATLOUNI, 2010)

**Figura 2** - Estrutura molecular diclofenaco.



Fonte: GELLER et al. (2012).

Os AINEs atuam inibindo a enzima ciclo-oxigenase (COX), o que pode ser feito de maneira seletiva ou não seletiva. O diclofenaco é o AINE não seletivo mais prescrito no mundo, utilizado por mais de 1 bilhão de paciente, sendo por isso, classificado como o 8º medicamento mais comercializado em todo o mundo. (GELLER et al., 2012)

Apesar de ter seletividade reduzida, o diclofenaco apresenta um padrão de seletividade para uma das enzimas do grupo COX, a COX-2. Nos últimos anos, os resultados de ensaios clínicos mostraram que os AINEs com esse tipo de seletividade desempenham efeitos cardiovasculares adversos em determinadas condições, que inclui aumento do risco de infarto do miocárdio, acidente vascular cerebral, insuficiência cardíaca, insuficiência renal e hipertensão arterial. (BATLOUNI, 2010)

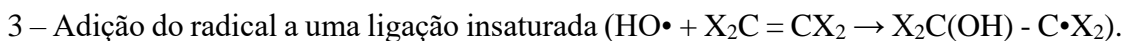
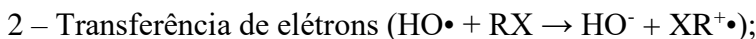
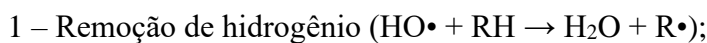
Devido a sua baixa biodegradabilidade, o diclofenaco é frequentemente encontrado nos efluentes das estações de tratamento de águas residuais e nas águas superficiais. Em Berlim, na Alemanha, o diclofenaco foi determinado como o composto ativo mais abundante na água. No Reino Unido e na Espanha foi detectado concentração do fármaco nas águas superficiais de 28 ng/l e 3.462 ng/l, respectivamente. (AMÉRICO-PINHEIRO et al., 2017; LIU et al., 2020)

No Brasil, o diclofenaco também foi identificado em amostras de água nos ribeirões Pinheiros (96 ng/l) e Anhumas (115 ng/l), em Campinas; na Represa Billings em São Paulo com concentração de 394,5 ng/l; e no Rio Iguaçu em Curitiba (285 ng/l). Tais dados evidenciam a necessidade de desenvolver novas tecnologias para a remoção eficaz do diclofenaco das águas residuárias. (AMÉRICO-PINHEIRO et al., 2017)

## 2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Diante da ineficácia do tratamento convencional, os processos oxidativos avançados (POAs) têm ganhado destaque, nas últimas décadas, na remoção dos contaminantes persistentes das águas residuais. (ADHIKARI et al., 2019)

No processo de tratamento por oxidação avançada, ocorre a formação de espécies altamente oxidantes, geralmente o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), capazes de provocar a mineralização da matéria orgânica, gerando como produto dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Essa oxidação pode ocorrer por três mecanismos diferentes: (NASCIMENTO, 2017)



Os POAs podem ser classificados de acordo com a fase reativa em homogêneos e heterogêneos, ou ainda conforme o método de geração do radical hidroxila em químicos, eletroquímicos, sonoquímicos e fotoquímicos. Os POAs homogêneos são aqueles que apresentam apenas uma fase de reação, como por exemplo  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  e/ou ultravioleta; já nos POAs heterogêneos a reação ocorre em mais de uma fase devido a presença de óxidos ou metais fotoativos. (NASCIMENTO, 2017; ORTIZ et al., 2019)

Como vantagens do tratamento por oxidação avançada têm-se: ausência de geração de lodo, evitando a necessidade de tratamentos adicionais; tratam concentrações baixas do contaminante, na faixa de ppb; podem aumentar a eficiência do tratamento biológico com a degradação parcial da matéria orgânica não biodegradável, são processos não seletivos permitindo o tratamento de vários contaminantes ao mesmo tempo, entre outras. Como desvantagem esse processo exige mão de obra treinada; os custos são maiores quando comparado com o tratamento biológico e em algumas situações, os subprodutos do tratamento se tornam tão tóxicos quanto os compostos originais. (NASCIMENTO, 2017)

Dentre os diversos tipos de POAs e suas combinações, a utilização da radiação ultravioleta tem sido bastante estudada nos últimos anos como fonte externa de energia para a produção de radicais hidroxila. Além disso, quando associada ao peróxido de hidrogênio, pode incrementar a degradação dos poluentes, especialmente em substâncias orgânicas. Portanto, tendo em vista esses fatores bem como o baixo custo desses sistemas oxidativos, torna-se interessante estudar sua aplicação na degradação de micropoluentes persistentes nas águas residuárias, como os fármacos. (LUSTE e SILLANPAA, 2020)

### 2.4.1 Radiação Ultravioleta e Fotólise Direta

A luz solar é formada por um espectro de radiação eletromagnética dividido e classificado de acordo com comprimentos de onda ( $\lambda$ ). Dessa forma, a luz é composta por uma parte visível, com  $\lambda$  entre 400 e 780 nm; infravermelho, cujo  $\lambda$  está acima de 780 nm e ultravioleta com  $\lambda$  entre 100 e 400 nm. A radiação ultravioleta, por sua vez é subdividida em: UVC (100-290 nm), UVB (290-320 nm) e UVA (230-400 nm). (BALOGH et al., 2011)

A fotólise é o processo de fotodegradação no qual é utilizado somente uma fonte luminosa, geralmente ultravioleta, dispensando outros reagentes. Nesse sistema, a radiação eletromagnética transfere energia para as partículas encontradas em sua trajetória ao atravessar o material. Se essa energia transferida for superior à energia de ligação do elétron com o restante da estrutura atômica, este é ejetado de sua órbita. Dessa forma, a molécula adquire momentaneamente uma carga positiva podendo interagir com outros íon do meio (NASCIMENTO, 2017).

Dentre as vantagens da fotólise pode-se citar: o baixo custo devido à economia com reagentes; a diminuição da quantidade de reagente quando utilizada com outros processos oxidativos, o processo é pouco afetado por variações de pH, entre outros. Por esses motivos, muitos estudos sobre a degradação de fármacos utilizando a fotólise foram desenvolvidos nos últimos anos. (ORTIZ et al., 2019)

Pinto (2013) ao estudar a degradação de diclofenaco em meio aquoso, verificou que a concentração inicial do fármaco foi reduzida de 20 mg/l a aproximadamente 70  $\mu$ g/l em 12,5 minutos de tratamento por fotólise. Napoleão (2011) observou um percentual de 32,35% de degradação ao expor o medicamento a luz UV-C por um período de duas horas. Já Miele et al. (2016) atingiram uma mineralização de 40% de diclofenaco ao expô-lo a 150 minutos de tratamento. Dessa forma, observa-se o potencial da degradação de diclofenaco de potássio utilizando a fotólise direta.

### 2.4.2 Peroxidação Fotoassistida

Um dos processos oxidativos avançados mais adequados para a degradação de substâncias orgânicas tóxicas é a combinação de fotólise ultravioleta com o peróxido de hidrogênio. No entanto, mesmo sendo um forte oxidante, o peróxido de oxigênio sozinho não é tão eficiente na oxidação de compostos orgânicos complexos e recalcitrantes. A sua aplicação torna-se mais eficaz quando combinado com outros reagentes ou fontes de energia capazes de

dissociá-lo para produzir radicais hidroxila, essas substâncias agem então como oxidantes. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  quando submetido a irradiação UV em comprimentos de onda menores do que 300 nm sofre decomposição, de acordo com a equação: (SHU e HSIEH, 2006; HERNANDES et al., 2002; LEGRINI et al., 1993)



Para isso, geralmente é empregado lâmpadas de baixa e média pressão de mercúrio (com intensidade máxima em 254 nm). Ademais, o processo pode sofrer influência de diversos fatores como: pH, estrutura química e concentração do contaminante, concentração dos oxidantes, presença de sequestradores de radicais livres, cor, turbidez, temperatura e a presença de oxidantes auxiliares. (NASCIMENTO, 2017).

No estudo da degradação de fármacos por POA, geralmente a peroxidação fotoassistida obtém melhores resultados quando comparada a fotólise. Kim et al. (2009) em seus experimentos concluíram que o processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  atingiu uma remoção mais eficiente (maior que 90%) quando comparada à fotólise para 45 dos 47 fármacos estudados, incluindo o diclofenaco. Além disso, Napoleão (2011) obteve 100% de degradação do AAS, paracetamol e diclofenaco utilizando a peroxidação fotoassistida como método de tratamento.

## 2.6 REATORES QUÍMICOS E POA

A produção de compostos de interesse na indústria é feita utilizando equipamentos robustos chamados reatores. Os reatores químicos podem ser operados de diferentes formas: descontínua (em batelada), contínua e semicontínua. (CRUZ e JUNIOR, 2012)

Os reatores em batelada são utilizados geralmente em operações de pequena escala, quando é necessário, por exemplo, testar novos processos que não tenham sido desenvolvidos completamente, para a fabricação de produtos caros ou ainda para processos que sejam difíceis de converter em operações contínuas. Dentre as vantagens do emprego do reator em batelada pode-se citar a alta taxa de conversão, já que o reagente pode permanecer durante longo período de tempo no seu interior; no entanto, como desvantagem está a variabilidade de produtos de batelada a batelada. (FOGLER, 2009)

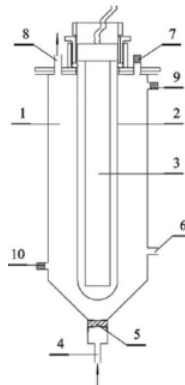
Nos reatores contínuos de tanque agitado, os reagentes e produtos são continuamente alimentados e retirados do reator no decorrer da reação. Nessa forma de operação, assume-se que as propriedades do meio reacional são uniformes em todas as partes do reator atingindo a

“mistura perfeita”. Já os reatores tubulares consistem em um tubo cilíndrico onde os reagentes são continuamente consumidos à medida que avançam no reator. Para facilitar o desenvolvimento das equações do balanço de massa e energia, assume-se o caso ideal para esse reator onde a concentração dos reagentes varia apenas na direção axial, perpendicular à direção de escoamento. (CRUZ e JUNIOR, 2012)

No estudo de degradação de compostos orgânicos utilizando processos oxidativos avançados, são utilizadas as mais diversas combinações de configuração de reatores e técnicas de POA.

Wang et al. (2009) conseguiu atingir a decomposição de 90% de dois ácidos utilizando um reator tubular de aço inoxidável (Figura 3) com volume de 2 L contendo uma lâmpada UV de baixa pressão de mercúrio, combinada à  $H_2O_2$  e  $O_3$ .

**Figura 3** - Reator cilíndrico de aço inoxidável.

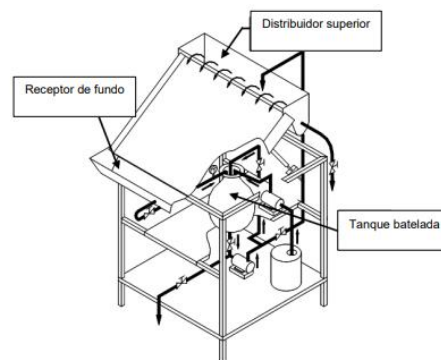


Fonte: WANG et al. (2009).

1. Câmara de reação; 2. Poço de quartzo; 3. Lâmpada UV; 4. Entrada de ozônio; 5. Chapa porosa; 6. Local de amostragem e drenagem; 7. Entrada de água bruta; 8. Saída de gás; 9 e 10. Pontos de circulação de líquido.

Na Espanha, Gernjak et al. (2003) utilizou um reator solar de filme inclinado (FFR – Falling Film Reactor), Figura 4, no tratamento de água contaminada com compostos fenólicos.

**Figura 4** - Esquema do FFR



Fonte: GERNJAK et al. (2003).

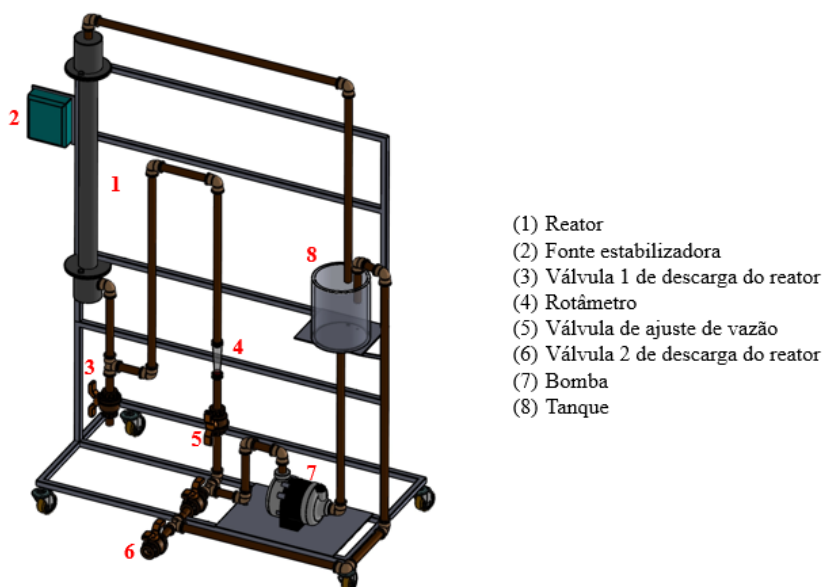
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REATOR DE FOTÓLISE UV

Os experimentos foram realizados utilizando um reator tubular de POA disponível no Laboratório de Engenharia Química da Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas (EST/UEA). O equipamento (Figura 5) foi construído por Lisboa (2017) e é composto por:

- Um reator cilíndrico de titânio com diâmetro interno de 6,9 cm, comprimento de 103,0 cm e volume útil de 1,16 L;
- Um balde graduado de polipropileno transparente com capacidade de 8 L da marca J. Prolab;
- Sistema de radiação UV constituído por uma lâmpada ultravioleta da marca UV-BRAVO, modelo 602807 Trojan UVMAX F, do tipo germicida de 103 W no comprimento de onda de 254 nm;
- Sistema de bombeamento composto por uma bomba de circulação náutica da marca Syllent, modelo SMP1100BR ¼ CV (180 W) monofásica 110 V;
- Sistema de medição de vazão composto por um rotâmetro de PVC da marca Wesser com faixa de vazão de 40 a 400 L/h.

**Figura 5** - Reator de fotólise UV empregado na degradação do Diclofenaco de Potássio.



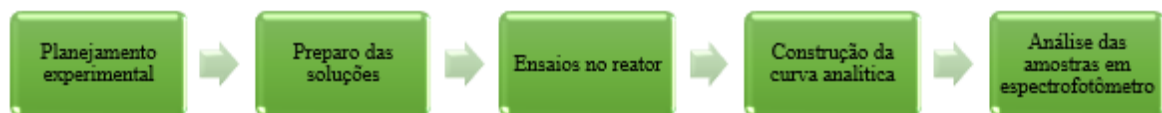
Fonte: PRÓPRIA.

Todo o sistema, considerando o reator em si, o tanque e os acessórios, possui um volume de aproximadamente 12 litros, valor considerado no preparo das soluções experimentais.

### 3.2 FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA

Para atingir os objetivos deste trabalho, foi seguido o seguinte fluxograma de atividades que serão detalhadas nos tópicos posteriores.

**Figura 6** - Fluxograma da metodologia



Fonte: PRÓPRIA

### 3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para analisar a degradação do diclofenaco de potássio em reator tubular foi estudada a influência das variáveis vazão e tempo pelos métodos fotólise direta e peroxidação fotoassistida por radiação UV. Para isso, utilizou-se um delineamento fatorial de dois níveis e dois fatores,  $2^2$ , com triplicata no ponto central adaptado de Lopes (2019). Os parâmetros podem ser vistos na Tabela 3 abaixo:

**Tabela 3** - Parâmetros e níveis do planejamento experimental utilizado para avaliar a degradação do diclofenaco.

<b>Parâmetro</b>	<b>Limite Inferior (-)</b>	<b>Ponto Central (0)</b>	<b>Limite Superior (+)</b>
Vazão (l/h)	120	180	240
Tempo (min)	60	90	120

Fonte: PRÓPRIA.

A Tabela 4 mostra a distribuição da matriz de planejamento experimental em variáveis codificadas.

**Tabela 4** - Matriz de planejamento experimental codificada.

<b>Experimento</b>	<b>Vazão</b>	<b>Tempo</b>
1	+	+
2	-	+
3	+	-
4	-	-
Ponto central	0	0
Ponto central	0	0
Ponto central	0	0

Fonte: PRÓPRIA.

No total foram realizados 14 experimentos, sendo 7 deles utilizando o método de fotólise direta e outros 7 utilizando o método de peroxidação fotoassistida. Além disso, foram realizados dois experimentos de controle, um para cada método de POA nas condições mais críticas do sistema (menor vazão e maior tempo) porém sem o fármaco, para verificar possíveis interferências não planejadas.

### 3.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES EXPERIMENTAIS DE DICLOFENACO

Para os experimentos foram preparadas soluções de diclofenaco de potássio na concentração de 10 mg/L utilizando como solvente a água destilada. Foi utilizado o medicamento genérico da marca Medley na forma de comprimidos revestidos de 50 mg adquirido em farmácias.

As soluções experimentais foram preparadas no dia de cada ensaio para evitar possíveis degradações do fármaco. Essas soluções foram obtidas a partir de uma solução concentrada de 120 mg/L do fármaco.

Para o preparo da solução concentrada, os comprimidos foram macerados com o auxílio de almofariz e pistilo até a obtenção de um pó fino. Em seguida, foi medida em balança analítica a massa de  $0,6518 \pm 0,0001$  g do material que logo depois foi solubilizada em água destilada e avolumada em balão volumétrico de 1 litro.

A solução de cada ensaio na concentração de 10 mg/L era então obtida despejando no balde graduado, do sistema da Figura 5, 11 litros de água destilada e 1 L da solução concentrada de 120 mg/L.

Para os ensaios de peroxidação fotoassistida, foi adicionado 0,75 mL de solução de peróxido de hidrogênio de 200 volumes P.A na solução diluída, valor equivalente à proporção estequiométrica  $[DCF]/[H_2O_2] = 1:33$  (molar), conforme realizado por Miele et.al (2016).

### 3.5 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

Para avaliar a degradação do diclofenaco pelos métodos de POA propostos neste trabalho, foi necessário a construção de uma curva analítica.

Para isso, primeiramente foi preparada uma solução mãe com concentração de 20 mg/L da seguinte maneira: a partir do fármaco em pó foi pesada, em balança analítica, a massa de  $0,1079 \pm 0,0001$  g. Em seguida, o material foi solubilizado em água destilada e avolumado para 1 L com o auxílio de um balão volumétrico. A solução passou então por um banho ultrassônico, da marca UNIQUE 40 kHz, por aproximadamente 1 hora para a completa solubilização do fármaco.

Após o tratamento ultrassônico, foram realizadas sucessivas diluições da solução mãe, em balões volumétricos de 50 mL, até obter as seguintes concentrações: 2,5 mg/L; 5,0 mg/L; 7,5 mg/L; 10,0 mg/L; 15,0 mg/L e 20 mg/L.

Logo depois foi feita a leitura de absorbância das soluções diluídas em espectrofotômetro da marca SHIMADZU modelo UV-1800 120V, no comprimento de onda de 275 nm, referente à absorção máxima do diclofenaco, conforme observado por Faria (2011). Com os dados de concentração das soluções de diclofenaco e suas respectivas absorbâncias, foi obtida a curva analítica pelo método de regressão linear.

### 3.6 ENSAIOS NO REATOR

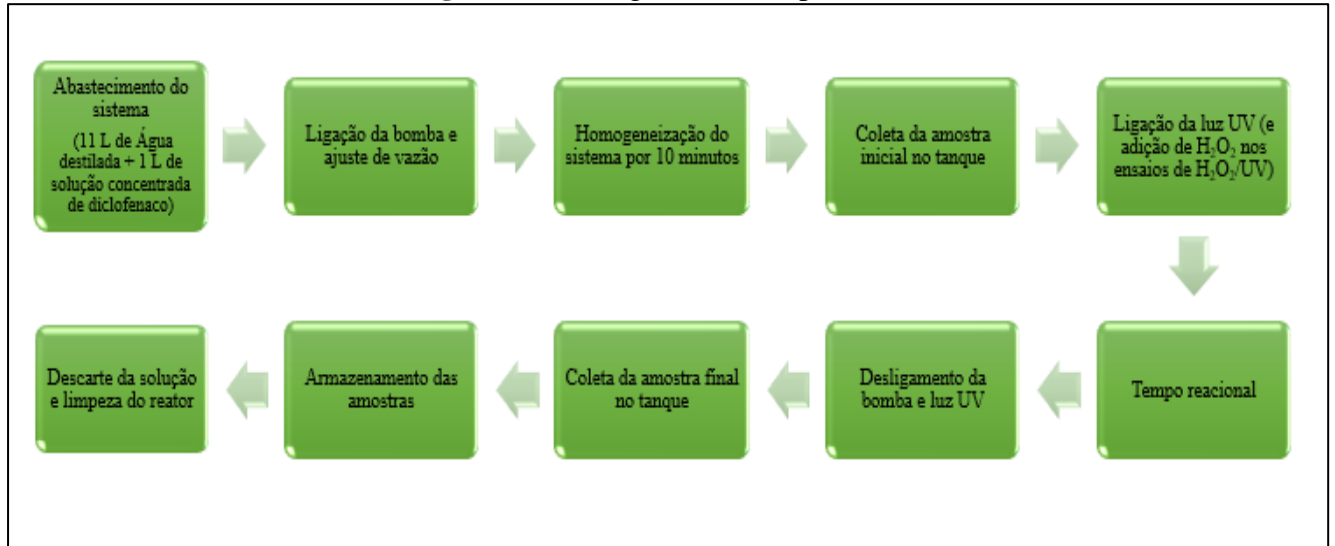
Os ensaios foram realizados no reator apresentado no item 3.1, de acordo com o planejamento experimental do item 3.3 e preparo de soluções do tópico 3.4. O volume de solução de diclofenaco de potássio utilizado nos ensaios foi de 12 L, correspondente ao volume do reator, tanque e acessórios.

Para cada experimento foram coletadas duas amostras de 30 mL, uma ao início, após 10 minutos de estabilização do sistema com a luz UV ainda desligada, e outra amostra ao final do tempo reacional de acordo com o planejamento experimental. Para os experimentos de peroxidação fotoassistida, a solução de  $H_2O_2$  foi adicionada após coletar a amostra inicial. As alíquotas foram armazenadas em frasco âmbar em refrigerador para posterior análise. Entre os

ensaios, todo o sistema foi lavado com água destilada para remover qualquer resíduo da solução do experimento anterior.

A Figura 7 a seguir mostra o fluxograma dos ensaios com mais detalhes.

**Figura 7** - Fluxograma dos experimentos



Fonte: PRÓPRIA.

### 3.7 MÉTODO ANALÍTICO

As alíquotas coletadas no item 3.6 foram analisadas em espectrofotômetro, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm para a leitura de absorbâncias. A análise foi realizada em comprimento de onda de 275 nm, o mesmo utilizado para construção da curva analítica conforme mencionado no item 3.5.

O branco reacional das amostras de fotólise direta e peroxidação fotoassistida consistiu nas alíquotas do experimento de controle de cada método de POA. Dessa forma, as amostras iniciais de um determinado método de POA tinham como branco a solução de início do seu respectivo experimento de controle e as amostras finais tinham como branco a solução final do seu experimento de controle.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CURVA ANALÍTICA DO DICLOFENACO

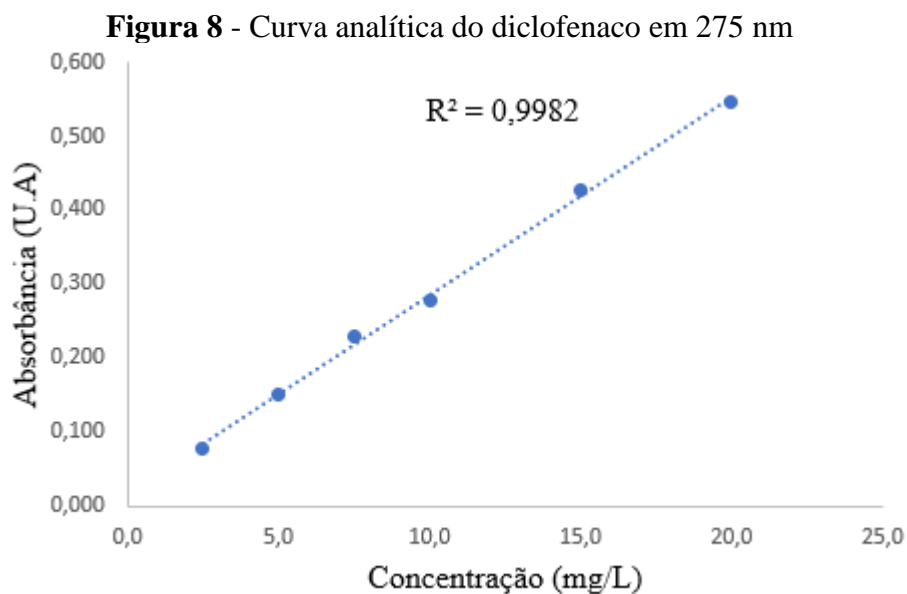
Os dados utilizados para elaboração da curva analítica do diclofenaco podem ser visualizados na Tabela 5 a seguir que relaciona as concentrações das soluções diluídas do fármaco com as respectivas absorbâncias lidas em espectrofotômetro UV-VIS.

**Tabela 5** - Absorbâncias das soluções de diclofenaco em diferentes concentrações

Concentração (mg/L)	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0
Absorbância (U.A)	0,077	0,150	0,228	0,278	0,426	0,547

Fonte: PRÓPRIA.

A partir desses dados, foi realizada uma regressão linear e foi obtida a curva analítica da Figura 8 e a Equação 3, que relaciona a absorbância com a concentração de diclofenaco. O R-quadrado igual a 0,9982 resultante, indica que o modelo linear encontrado explica 99,82% da variação da variável resposta (absorbância).



Fonte: PRÓPRIA.

$$Abs_{diclofenaco} = (0,0268 \times [Diclofenaco]) + 0,016 \quad (3)$$

Onde:

$Abs_{diclofenaco}$  = Absorbância da amostra de diclofenaco  
 $[Diclofenaco]$  = Concentração de diclofenaco (mg/L).

#### 4.2 DEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO PELO MÉTODO DE FOTÓLISE DIRETA

Após a realização dos 7 experimentos de acordo com o planejamento experimental do item 3.3, as amostras inicial e final foram lidas em espectrofotômetro e suas respectivas concentrações foram obtidas através da Equação (3). A porcentagem de degradação do fármaco, por sua vez, foi calculada por meio da Equação (4) abaixo:

$$X = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

X = Degradação de diclofenaco (%)

$C_0$  = Concentração inicial de diclofenaco (mg/ L)

$C_f$  = Concentração final de diclofenaco (mg/ L)

A porcentagem de degradação do diclofenaco de cada ensaio pode ser visualizada na Tabela 6 abaixo:

**Tabela 6** - Degradação das amostras de diclofenaco após tratamento por fotólise.

Ensaio	Absorbância Inicial	Absorbância Final	Concentração Inicial (mg/L)	Concentração Final (mg/L)	Degradação (%)
1	0,273	0,255	9,59	8,92	7,0
2	0,273	0,252	9,59	8,81	8,1
3	0,268	0,261	9,40	9,16	2,6
4	0,269	0,258	9,44	9,03	4,3
PC	0,275	0,264	9,66	9,25	4,2
PC	0,264	0,253	9,25	8,85	4,3
PC	0,268	0,257	9,40	9,00	4,3

Fonte: PRÓPRIA.

Da Tabela, observa-se que em todos os experimentos a concentração inicial ficou próxima, mas não atingiu o valor da concentração de estudo desse trabalho, 10 mg/L. Isso ocorreu pois o reator utilizado possui uma configuração que favorece a perda de pressão na tubulação, o que impediu o total esvaziamento do equipamento, dificultando conhecer ao certo o seu volume, dado necessário para o preparo da solução experimental com exatidão.

Além disso, nota-se que houve degradação do fármaco em todos os experimentos. A maior degradação foi observada no experimento 2 (8,1 %) que foi realizado com vazão de 120 L/h em 2 horas. A segunda maior redução na concentração de diclofenaco (7,0 %) encontrada no ensaio 1 também foi obtida utilizando o limite superior do tempo como parâmetro, 2 horas, indicando a influência do tempo de exposição à luz na degradação do medicamento.

Para verificar se as variáveis estudadas, vazão e tempo, possuíam influência significativa estatisticamente na degradação do fármaco, foi realizado um teste de hipóteses usando o *p*-valor. Esse parâmetro mostra o quão bem os dados de uma amostra apoiam uma hipótese nula ( $H_0$ ). A hipótese nula neste caso, era de que não existia relação entre a variável estudada e a resposta obtida. A um nível de confiança de 95%, valores de  $p < 0,05$  reforçam a hipótese alternativa de que a variável analisada possui influência no resultado obtido.

A partir da Tabela 7 abaixo, observa-se que o tempo foi a variável com maior efeito quando comparada com a vazão e com a interação entre as duas variáveis. Além disso, nota-se que o tempo foi a única variável com significância estatística ( $p = 0,0206$ ) para a degradação do diclofenaco.

**Tabela 7 - Efeitos das variáveis vazão e tempo na degradação do diclofenaco**

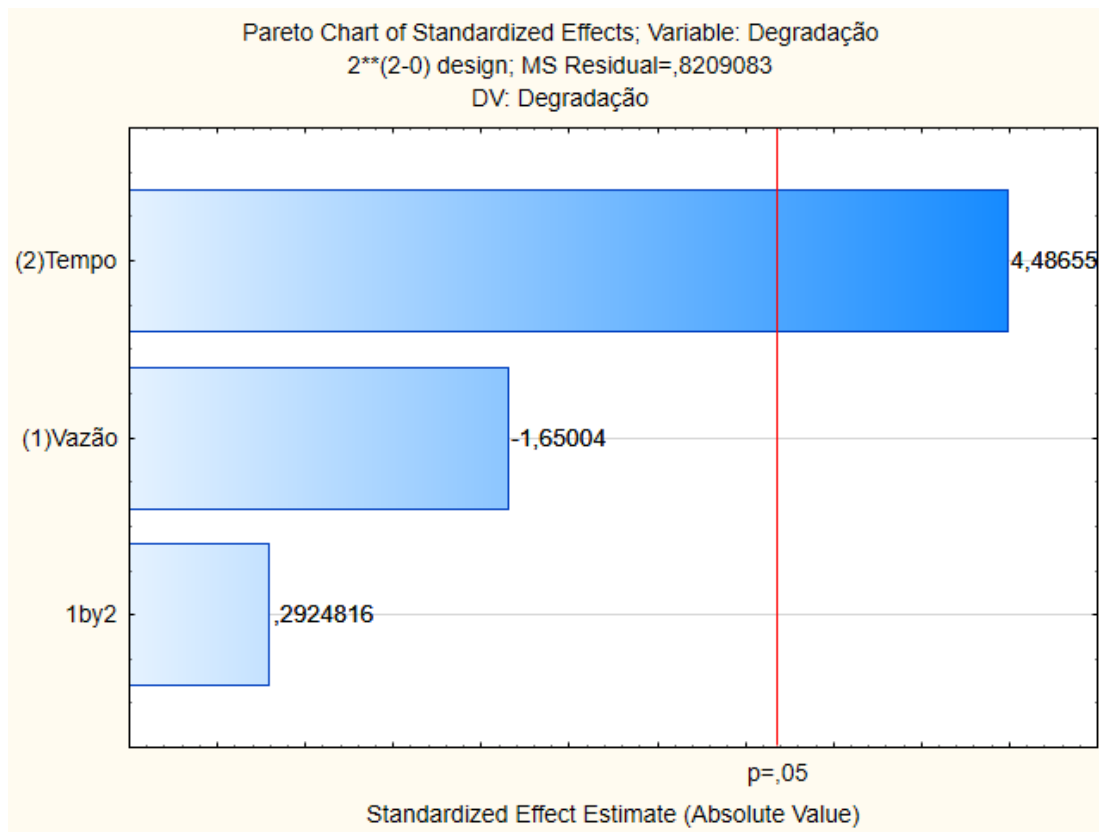
<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>t (3)</b>	<b>p</b>	<b>Limite inferior (95%)</b>	<b>Limite superior (95%)</b>
<b>Média global</b>	<b>5,01000</b>	<b>0,342451</b>	<b>14,62983</b>	<b>0,000693</b>	<b>3,92017</b>	<b>6,099832</b>
(1) Vazão	-1,49500	0,906040	-1,65004	0,197499	-4,37842	1,388423
<b>(2) Tempo</b>	<b>4,06500</b>	<b>0,906040</b>	<b>4,48656</b>	<b>0,020656</b>	<b>1,18158</b>	<b>6,948423</b>
1 por 2	0,26500	0,906040	0,29248	0,788980	-2,61842	3,148423

Fonte: PRÓPRIA.

Os resultados da tabela anterior também podem ser observados no diagrama de Pareto da Figura 9 a seguir. Esse gráfico ordena os valores absolutos dos efeitos padronizados, desde

o maior efeito (barra superior) até o menor (barra inferior). Além disso, o gráfico mostra a linha de referência para que uma variável seja considerada estaticamente significativa ( $p = 0,05$ ). Dessa forma, todas as variáveis cujos efeitos ultrapassam a linha são consideradas significativas.

**Figura 9** - Diagrama de Pareto para degradação do diclofenaco por fotólise direta

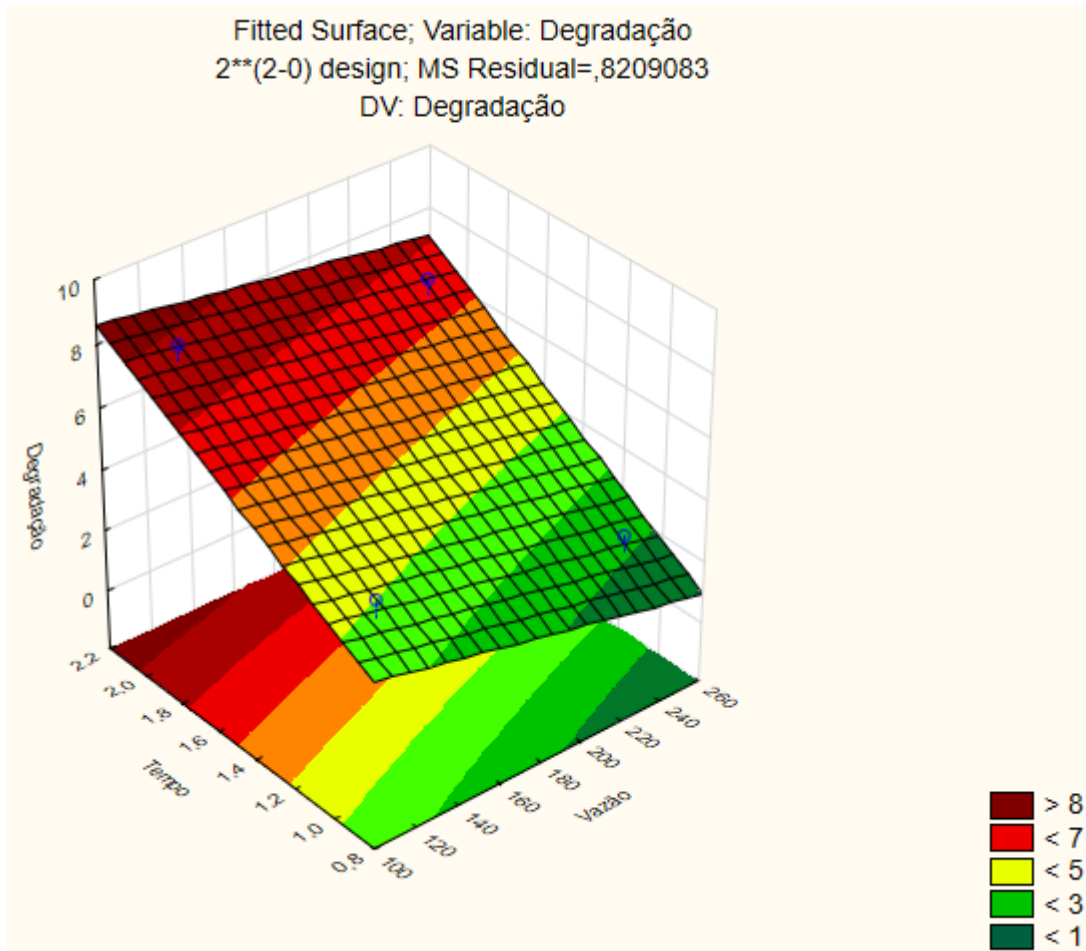


Fonte: PRÓPRIA.

Do Diagrama de Pareto, verifica-se que o tempo é realmente a variável mais significativa no processo e que a vazão possui um efeito negativo na degradação do fármaco. Em outras palavras, quanto maior a vazão menor a degradação de diclofenaco pelo método de fotólise direta. Tal conclusão pode ser verificada comparando os dois primeiros ensaios, ambos com o valor máximo para o tempo (2 horas), nos quais a degradação foi maior no experimento 2 que possuía a menor vazão (8,1 % versus 7,0 %).

O efeito negativo da vazão e positivo do tempo pode ser melhor visualizado na superfície de resposta da Figura 10. Na imagem, verifica-se que a projeção dos efeitos das variáveis tempo e vazão sobre o eixo z gera um plano com inclinação decrescente conforme a vazão aumenta, indicando o efeito negativo da variável.

**Figura 10** - Superfície de resposta para degradação do diclofenaco por fotólise



Fonte: PRÓPRIA.

#### 4.3 DEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO POR PEROXIDAÇÃO FOTOASSISTIDA (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

Para a análise da degradação por peroxidação fotoassistida, foi utilizado o mesmo planejamento experimental do método de fotólise direta, mas com a adição de 0,75 mL de peróxido de hidrogênio, correspondente a quantidade estequiométrica ( $[DCF]/[H_2O_2] = 1:33$  (molar)).

Após a realização dos ensaios, as absorvâncias das amostras iniciais e finais foram lidas em espectrofotômetro e suas respectivas concentrações e degradação foram calculadas utilizando as equações (3) e (4). Esses resultados podem ser visualizados na Tabela 8 abaixo.

**Tabela 8** - Degradação das amostras de diclofenaco após tratamento por peroxidação fotoassistida

<b>Ensaio</b>	<b>Absorbância Inicial</b>	<b>Absorbância Final</b>	<b>Concentração Inicial (mg/L)</b>	<b>Concentração Final (mg/L)</b>	<b>Degradação (%)</b>
1	0,265	0,190	9,29	6,51	29,9
2	0,277	0,185	9,74	6,31	35,2
3	0,283	0,264	9,96	9,26	7,0
4	0,280	0,226	9,85	7,84	20,4
PC	0,279	0,231	9,81	8,01	18,3
PC	0,277	0,229	9,74	7,96	18,3
PC	0,265	0,219	9,29	7,59	18,3

Fonte: PRÓPRIA.

Pela tabela é possível observar que houve degradação em todos os ensaios. O experimento 2, com vazão de 120 L/h e tempo de 2 horas, foi o que apresentou a maior taxa de degradação (35,2 %). Já a menor taxa de degradação foi encontrada no terceiro ensaio (7,0 %), que ocorreu na maior vazão do planejamento experimental (240 L/h) e no menor tempo (1 hora).

A fim de verificar a significância estatística dos efeitos das variáveis estudadas, foi realizado um teste de hipóteses, que pode ser observado na Tabela 9 abaixo:

**Tabela 9** – Efeitos das variáveis vazão e tempo na degradação do diclofenaco por peroxidação fotoassistida

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>t (3)</b>	<b>p</b>	<b>Limite inferior (95%)</b>	<b>Limite superior (95%)</b>
<b>Média global</b>	<b>21,08370</b>	<b>1,385519</b>	<b>15,21719</b>	<b>0,000616</b>	<b>16,6744</b>	<b>25,49304</b>
(1) Vazão	-9,33523	3,665738	-2,54662	0,084191	-21,0012	2,33079
<b>(2) Tempo</b>	<b>18,84659</b>	<b>3,665738</b>	<b>5,14128</b>	<b>0,014258</b>	<b>7,1806</b>	<b>30,51261</b>
1 por 2	4,05114	3,665738	1,10514	0,349771	-7,6149	15,71715

Fonte: PRÓPRIA.

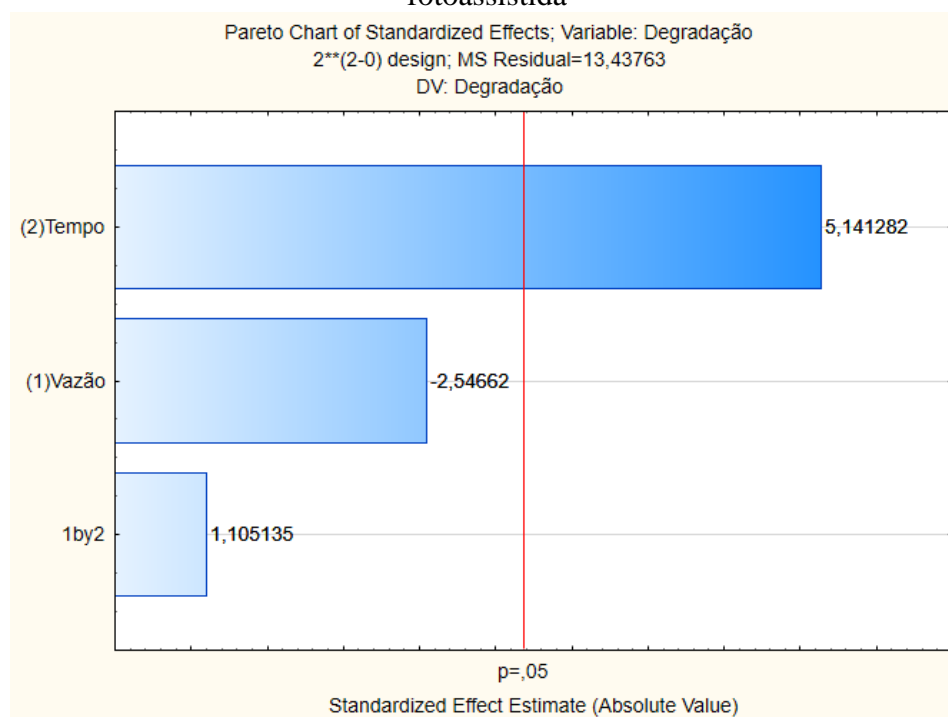
Pela tabela é possível verificar que a única variável com significância estatística ao nível de confiança de 95% foi o tempo ( $p = 0,014$ ), marcada em negrito na tabela. Além disso, o tempo também foi a variável com o maior efeito (18,85) na degradação de diclofenaco utilizando  $H_2O_2$  quando comparado com a vazão e com a interação entre as duas variáveis.

Apesar da vazão ter sido considerada não significativa pelo teste de hipótese usando o p-valor, o seu efeito na degradação do diclofenaco utilizando o peróxido de hidrogênio não deve ser descartado visto que o seu p-valor (0,084) ficou muito próximo do limite de significância aceitável cientificamente (0,05).

A sua influência pode ser notada comparando os experimentos 4 (realizado na vazão de 120 L/h e tempo de 1 hora) e o ponto central (executado na vazão de 180 L/h e tempo 1,5 horas). Pois apesar do tempo no ponto central ser maior, a degradação nesses ensaios foi menor (18,3 % do ponto central versus 20,4 % do ensaio 4). Tal resultado indica não só a relevância da vazão nesse método de degradação como também o seu efeito negativo, pois o ensaio com maior vazão resultou em menor degradação.

A significância das variáveis estudadas pode ser melhor observada no Diagrama de Pareto da Figura 11. Pelo diagrama observa-se que o tempo é a única variável com significância estatística, no entanto, a vazão também se encontra bem próxima do limite aceitável.

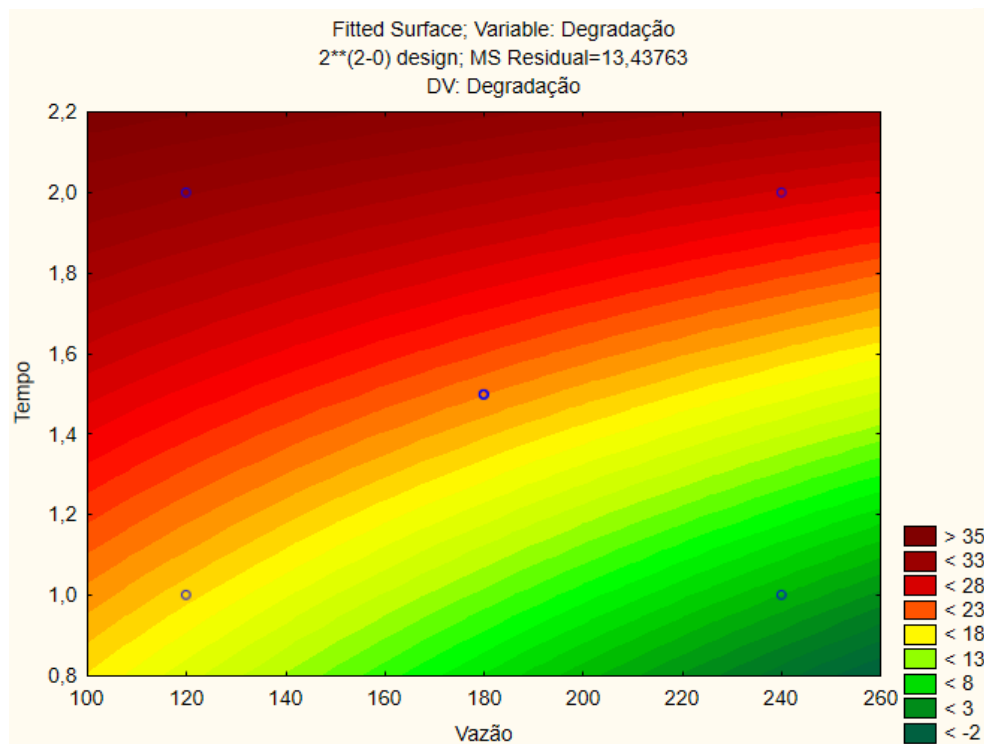
**Figura 11** - Diagrama de Pareto para degradação do diclofenaco por peroxidação fotoassistida



Fonte: PRÓPRIA.

Uma outra forma de verificar o potencial de resposta das variáveis estudadas é através do gráfico de contorno, como o da Figura 12 a seguir. Esse gráfico mostra uma visão bidimensional dos efeitos padronizados onde os pontos que possuem o mesmo valor de resposta são conectados para produzir linhas de contorno.

**Figura 12** - Gráfico de contorno para degradação do diclofenaco por peroxidação fotoassistida



O gráfico mostra que, para vazões mais baixas, o tempo necessário para atingir uma determinada porcentagem de degradação de diclofenaco é menor do que considerando um valor de vazão mais alta, o que corrobora a influência da vazão no processo.

#### 4.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE DEGRAÇÃO DO DICLOFENACO

Na Tabela 10 abaixo pode-se observar um resumo dos resultados de degradação do diclofenaco pelos métodos de fotólise direta e peroxidação fotoassistida.

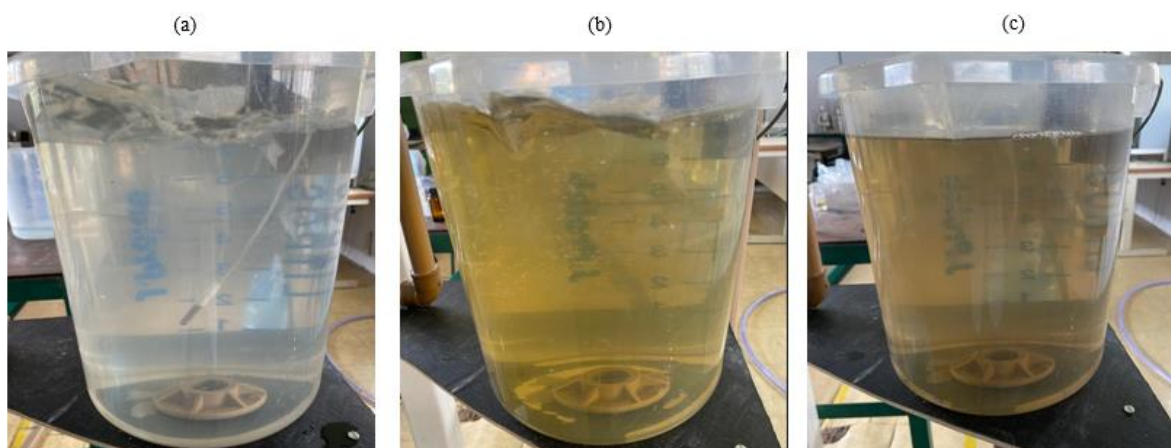
**Tabela 10** - Degradações obtidas em diferentes métodos de POA

Ensaio	Degradação Fotólise (%)	Degradação H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (%)
1	7,0	29,9
2	8,1	35,2
3	2,6	7,0
4	4,3	20,4
PC	4,2	18,3
PC	4,3	18,3
PC	4,3	18,3

Fonte: PRÓPRIA.

Pela tabela é possível perceber que a degradação de diclofenaco por peroxidação fotoassistida foi mais eficiente do que pelo método de fotólise direta, já que o percentual de degradação em média aumentou quatro vezes em todos os experimentos.

Durante a execução dos experimentos foi possível observar a diferença entre os métodos, pois nos ensaios que continham peróxido de hidrogênio a solução final ficou mais escura quando comparada aos ensaios de fotólise. Tal fato pode ser visualizado na Figura 13 a seguir:

**Figura 13** - Tanque com soluções de diclofenaco antes e após tratamento por POA.

Fonte: PRÓPRIA.

- (a) Solução de diclofenaco antes dos experimentos. (b) Solução de diclofenaco após tratamento por fotólise direta. (c) Solução de diclofenaco após tratamento por peroxidação fotoassistida.

Para se ter uma confirmação de que a coloração resultante dos experimentos era decorrente das reações com diclofenaco, foi realizado um ensaio de controle nas mesmas condições do experimento 2 para os dois métodos de POA, mas sem o fármaco. Nos dois testes não houve alteração na cor da solução.

#### 4.5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

No tratamento de soluções por processos oxidativos avançados, podem ser realizadas uma série de combinações entre a substância de interesse na degradação e as variáveis, os equipamentos, métodos de POA, entre outros. Dessa forma, comparar os resultados de uma pesquisa nessa área não é uma tarefa tão simples.

Para o processo de fotólise direta, observou-se que os valores de degradação do diclofenaco foram baixos. No entanto, Salgado et al. (2013) ao analisarem a fotólise UV de diversos fármacos, verificaram que nem sempre uma substância com alto coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ), que é uma medida do quão forte uma substância absorve uma determinada radiação, possui uma alta eficiência na degradação por fotólise. Os autores constataram que o diclofenaco apesar de ser um fármaco com um alto  $\epsilon$  ( $5929 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) possui um baixo rendimento quântico ( $0,066 \text{ mol einstein}^{-1}$ ), indicando, portanto, que o método de fotólise para degradação desse medicamento não é tão eficaz.

Apesar do método de fotólise direta ter apresentado um baixo percentual de degradação é preciso levar em consideração que o tempo máximo dos experimentos foi de duas horas, outros trabalhos encontrados na literatura apresentaram uma decomposição maior, porém com o tempo maior também. Mirsadeghi et al. (2020) ao estudarem a degradação dos antibióticos imatinibe e imipenem por fotólise atingiram degradação de 92% e 96%, respectivamente, após 20 horas. Da mesma forma, os autores Moriwaki et al. (2008), realizando ensaios com o anti-inflamatório nabumetona obteve a degradação de 67% do fármaco após 73 dias de exposição à luz UV.

O processo de peroxidação fotoassistida se mostrou mais eficiente para tratamento de diclofenaco quando comparado com a fotólise direta, o que já era esperado de acordo com a literatura. Katsumata (2014), ao estudar a decomposição de diversos fármacos pelos mesmos métodos deste trabalho, observou um aumento na velocidade de degradação com 50 minutos de experimento ao adicionar peróxido de hidrogênio. Napoleão (2011), ao estudar diferentes métodos de POA para degradação de diclofenaco, verificou que a fotólise direta não apresentou

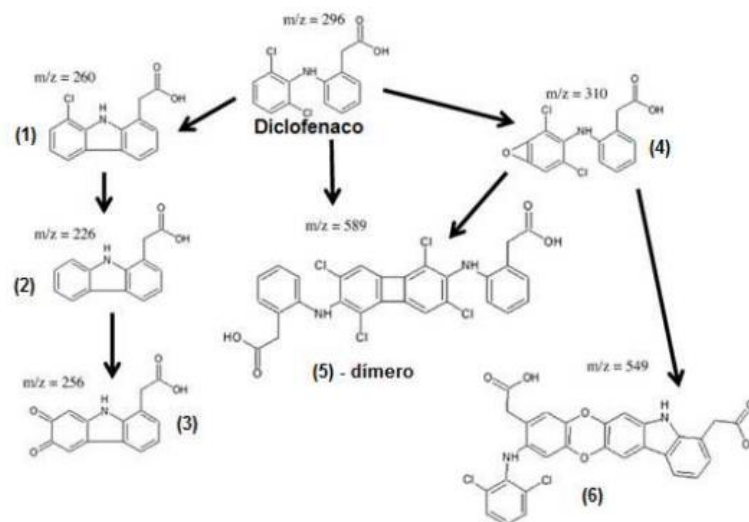
resultado significativo, por outro lado, obteve 100% de degradação do medicamento nos ensaios de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .

Nos trabalhos realizados por outros pesquisadores, é comum encontrar elevados valores de degradação para os fármacos utilizando a peroxidação fotoassistida. Entretanto, as concentrações de peróxido utilizadas nos experimentos geralmente são maiores do que foi utilizada neste trabalho (0,75 mL, aproximadamente 37,9 mg/L). Lopes (2019), por exemplo, estudando o medicamento paracetamol atingiu degradação de 86,65% utilizando concentração de peróxido de 500 mg/L. Indicando que a concentração de peróxido é uma das variáveis a ser levada em consideração para trabalhos futuros.

Em ambos os métodos de degradação deste trabalho, o tempo foi a variável significativa estatisticamente. Esse resultado é reforçado por Napoleão (2011) que ao analisar o efeito das variáveis tempo, pH e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na conversão de carbono orgânico total (COT) de uma solução contendo três fármacos dentre eles o diclofenaco, encontrou que as três variáveis foram significantes a um nível de confiança de 95%, evidenciando a decomposição dos fármacos.

A degradação do diclofenaco pôde ser observada durante os experimentos através da mudança de cor da solução. Tal resultado também foi encontrado por Keen et. al (2013) que detectaram a formação de dímero durante a radiação UV do diclofenaco. Os dímeros são substâncias que formam produtos com cores visíveis e sua formação foi proposta pelos autores pela rota da Figura 14 abaixo:

**Figura 14** - Rota proposta de formação de dímeros



Fonte: Keen et al. (2013)

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados encontrados nesse trabalho pode-se concluir que houve degradação do diclofenaco nos dois métodos de POA propostos, fotólise direta e peroxidação fotoassistida, utilizando reator tubular com operação em batelada.

O método de peroxidação fotoassistida se mostrou mais promissor, atingindo degradação máxima de 35,2 % do fármaco nas condições de menor vazão (120 L/h) e maior tempo (2 horas), resultado mais de quatro vezes maior do que a degradação mais elevada encontrada nos experimentos de fotólise direta (8,1 %).

Da análise estatística verificou-se que para os dois métodos de POA o tempo foi a variável com significância estatística e que a vazão possui efeito negativo sobre a degradação do diclofenaco apesar de não ser estatisticamente significativa.

O baixo volume de solução de peróxido de hidrogênio utilizado (0,75 mL) frente ao volume de solução tratada (12 L) e a degradação obtida (35,2 %) mostra a potencialidade do método para tratamento do fármaco em grande escala e que mais variáveis como pH e concentração de  $H_2O_2$  podem ser estudadas em trabalhos futuros com o objetivo de aumentar a degradação.

## 6 PERSPECTIVAS

Para trabalhos futuros envolvendo o diclofenaco de potássio tem-se como perspectivas:

- Modificar a estrutura do reator para diminuir a perda de carga com a finalidade de determinar com exatidão o volume do sistema e atingir concentrações iniciais mais precisas;
- Analisar mais concentrações de peróxido de hidrogênio a fim de atingir maiores degradações do fármaco;
- Analisar a influência de outras variáveis na degradação do diclofenaco, como concentração inicial do fármaco e pH;
- Coletar amostras ao longo do tempo para determinar a cinética de degradação do diclofenaco pelo método de  $H_2O_2/UV$ ;
- Remover o peróxido de hidrogênio residual a fim de testar a toxicidade da solução após o tratamento, visto que ocorre uma mudança expressiva na sua coloração.

## REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S; MANDAL, S; KIM, D.H; MISHRA, A. K. An overview of treatment Technologies for the removal of emerging and nanomaterials contaminants from municipal and industrial wastewater. *In*:MISHRA, A. K; ANAWAR, H. M; DROUCHE, N. **Emerging and nanomaterial contaminants in wastewater**. p. 3-40, 2019.
- AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P. et al. Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas (MS) e a influência da temperatura da água na detecção desses anti-inflamatórios. **Engenharia Sanitária Ambiental**. Anti-inflamatórios em água superficial. v. 22 n.3 p. 429-435, maio/jun., 2017.
- ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (BRASIL). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil**: informe anual. Brasília, 2019.
- ARCHELA, E; CARRARO, A; FERNANDES, F; et al. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. **Geografia**, vol. 12, n° 1, jan-jun, 2003.
- BALOGH, T. S; PEDRIALI, C. A; BABY, A. R, et al. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. **An Bras Dermatol**, p. 732-42, 2011.
- BATLOUNI, M. Anti-Inflamatórios Não Esteroides: Efeitos Cardiovasculares, Cérebro-Vasculares e Renais. **Arq Bras Cardiol**. p. 556-563, 2010.
- BRASIL. **RESOLUÇÃO Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011**. Conselho nacional do meio ambiente-CONAMA. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acessado em: 14 de abril de 2020.
- CRUZ, A. J. G; JUNIOR, A. B. C. **Reatores químicos e bioquímicos – um texto introdutório**. Coleção UAB-UFSCar. São Carlos, 2012.
- ESCHER et al. A problemática ambiental da contaminação dos recursos hídricos por fármacos. **RBCIAMB**, n. 51, p. 141-148, 2019.
- ESGOTAMENTO SANITÁRIO. **Manual do saneamento**. Fundação nacional de Saúde. Disponível em:<[http://www.funasa.gov.br/biblioteca-eletronica/publicacoes/engenharia-de-saude-publica/-/asset\\_publisher/ZM23z1KP6s6q/content/manual-de-saneamento?](http://www.funasa.gov.br/biblioteca-eletronica/publicacoes/engenharia-de-saude-publica/-/asset_publisher/ZM23z1KP6s6q/content/manual-de-saneamento?)>. Acessado em: 14 de abril de 2020.
- FARIA, E. **Avaliação do uso da fotólise direta (UVC) e fotocatalise heterogênea (UVC/TIO<sub>2</sub>) para a remoção de diclofenaco, bezafibrato e etinilestradiol de água e efluente biológico**. Universidade Federal de Ouro Preto. Tese de Mestrado em Engenharia Ambiental, 2011.
- FUGITA, S. R. Fundamentos do controle de poluição das águas. **Escola Superior da CETESB**. São Paulo, 2018.
- FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2009.

PINTO, L. K. A. **Estudo da degradação do diclofenaco em meio aquoso: Fotólise vs fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV)**. Tese de mestrado. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2013.

SALGADO, R.; PEREIRA, V. J.; CARVALHO, G.; SOEIRO, R.; GAFFNEY, V.; ALMEIDA, C.; CARDOSO, V.; FERREIRA, E.; BENOLIEL, M, J; TERNES, T. A.; OEHMEN, A.; REIS, M. A. M; NORONHA, J. P. Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244-245, p. 516-527, 2013.

SHU, H-Y.; HSIEH, W-P. **Treatment of dye manufacturing plant effluente using an annular UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactor with multi-UV lamp**. **Separation and Purification Technology**, v. 51, n. 3, p. 379-386, 2006.

SNIS. **Mapa de indicadores de esgoto**, 2020. Disponível em: < [http://appsnis.mdr.gov.br/indicadores/web/agua\\_esgoto/mapa-esgoto](http://appsnis.mdr.gov.br/indicadores/web/agua_esgoto/mapa-esgoto) >. Acessado em: 11 de agosto de 2020.

SOARES, A. F. S.; LEÃO, M. M. D. Contaminação dos mananciais por micropoluentes e a precária remoção desses contaminantes nos tratamentos convencionais de água para potabilização. **Doutrina Internacional**, ensaio. v. 14, n. 24, p. 36-85, jan-jun, 2015.

SPERLING, M. V. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, v.01. Minas Gerais: ABES, 1995.

USOS DA ÁGUA, In: **Agência nacional das águas**. Brasília, p. 51-86, 2017.

VETTORELLO, G. et al. Micropoluentes em água - o novo desafio emergente. **Revista Caderno Pedagógico**, Lajeado, v. 14, n. 1, 2017. ISSN 1983-0882. DOI:<http://dx.doi.org/10.22410/issn.1983-0882.v14i1a2017.1410>.

WANG, K.; GUO, J.; YANG, M.; JUNJI, H.; DENG, R. Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1243-1248, 2009.

ZANELLA, C.; LUZZI, D.; BARICHELLO, R. Análise da gestão dos tratamentos de efluentes líquidos gerados pelos pequenos abatedouros de suínos de chapecó – SC. **Revista eletrônica Sistemas & gestão**. Vol 13, nº 1, p. 10-24, 2018.

GELLER, M. et al. Utilização do diclofenaco na prática clínica: revisão das evidências terapêuticas e ações farmacológicas. **Rev Bras Clin Med.** São Paulo jan-fev; 10 (1) :29-38, 2012.

GHELFI, A. **Efeitos toxicológicos do diclofenaco em peixes Rhamdia quelen.** 72f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Conservação) – Faculdade de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **Chemosphere**, v. 50, p. 71–78, 2003.

GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. **Revista ABES**, vol 4, p. 1-84, 2004.

HERNANDES, R. et al. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, p. 33-50, 2002.

HOEGER, B.; KÖLLNER, B.; DIETRICH, D. R.; HITZFELD, B. Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta* f. *fario*). **Aquatic Toxicology**, v. 75, n. 1, p. 53-64, 2005.

ISSA, M.; et al. Simple Catalytic Approach for Removal of Analytical Interferences Caused by Hydrogen Peroxide in a Standard Chemical Oxygen Demand Test. **J. Environ, Eng.**, p. 147, 2021.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**, 6. Edição, Rio de Janeiro: ABES, 2011.

KATSUMATA, C. P. **Degradação de fármacos em meio aquoso por meio de fotólise e peroxidação fotoassistida.** Tese de mestrado em engenharia – Escola politécnica da Universidade de São Paulo, 2014.

KEEN, O. S.; THURMAN, M. E.; FERRER, I.; DORTSON, A. D.; LINDEN, K. G.; Dimer formation during UV photolysis of diclofenac. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1948-1956, 2013.

KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, K. Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment in Japan. **Journal of Hazardous Materials**. V. 166, p. 1134-1140, 2009.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. **Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção**, v. 22 n.6, 2017.

LISBOA, N. E. **Montagem de um Reator de Fotólise para Tratamento de Efluentes Contendo Micropoluentes Emergentes**. Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2017.

LIU, W.; LI, Y.; LIU, F.; et al. Visible-light-driven photocatalytic degradation of diclofenac by carbono quantum dots modified porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Mechanisms, degradation pathway and DFT calculation. **Water Research**. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.001> >. Acessado em: 01 de maio de 2020.

LOPES, V. E. S. **Degradação de paracetamol por fotólise direta e h<sub>2</sub>o<sub>2</sub>/uv em reator tubular**. Tese de TCC. Universidade do Estado do Amazonas, 2019.

LUSTE, S.; SILLANPAA, M. UVC irradiation based water treatment. **Advanced Water Treatment**. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819225-2.00003-X> >. Acessado em: 10 de agosto de 2020.

MIELE, R. G.; et. al. O estudo da degradação de efluentes contendo diclofenaco via processos oxidativos avançados. Universidade Federal de São Paulo. **COBEQ**, 2016.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quim. Nova**, vol. 32, n° 1, p. 188-197, 2009.

MMA – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Manual de Educação para o Consumo Sustentável**. Brasília: Consumers Internacional/MMA/MEC/IDEC, 2005.

Mirsadeghi, S.; Zandavar, H.; Yousefi, M.; Rajabi, H. R.; Pourmortazavi, S. M.; **Journal of Environmental Management** (2020).

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Quim. Nova**, Vol. 40, Nº. 9, 1094-1110, 2017.

MORIWAKI, C., BRESCANSIN, E. G., HIOKA, N., MAIONCHI, F., MATIOLI, G. (2008). Estudo da degradação do fármaco Nabumetona por fotólise direta. **Acta Scientiarum. Health Sciences**, 23, 651-654. <https://doi.org/10.4025/actascihealthsci.v23i0.2897>

NAPOLEÃO, D. N. **Avaliação e Tratamento dos Contaminantes Emergentes (Ácido Acetilsalicílico, Diclofenaco e Paracetamol) utilizando Processos Oxidativos Avançados**. Centro de Tecnologia e Geociências – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2011.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P; et al. 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.

ORTIZ, I; RIVEIRO, M. J; MARGALLO, M. Advanced oxidative and catalytic processes. *In*: GALANAKIS, C. M; AGRAFIOTI, E. **Sustainable water and wastewater processing**. p. 161-201, 2019.