

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

KARINA PALMEIRA GOMES

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO ATENOLOL E DO PARACETAMOL
EM REATOR BATELADA POR FOTÓLISE DIRETA, PEROXIDAÇÃO
FOTOASSISTIDA E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

MANAUS

2020

KARINA PALMEIRA GOMES

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO ATENOLOL E DO PARACETAMOL
EM REATOR BATELADA POR FOTÓLISE DIRETA, PEROXIDAÇÃO
FOTOASSISTIDA E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

**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

2020

KARINA PALMEIRA GOMES

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO ATENOLOL E DO PARACETAMOL
EM REATOR BATELADA POR FOTÓLISE DIRETA, PEROXIDAÇÃO
FOTOASSISTIDA E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

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

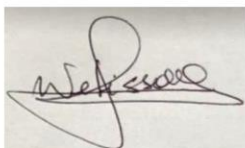
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Clairon Lima Pinheiro – Orientador



Profa. Dra. Cristiane Daliassi Ramos de Souza – UFAM



Prof. MSc. Welisson de Araújo Silva – UEA

Conceito: APROVADO.

Manaus, 06 de novembro de 2020.

Dedico este trabalho aos meus pais, pelos seus ensinamentos e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por estar comigo sempre, me acompanhando e me guiando em todos os momentos, especialmente nessa fase da minha vida, em que adquiri experiências e aprendizados que me permitiram descobrir para onde quero ir a partir daqui.

Agradeço à minha família, à minha irmã Kelly e em especial aos meus pais, Marcos e Ray, por todo o suporte, estímulo e carinho que deram a mim durante todos os anos do curso e da minha vida. E neste trabalho, particularmente, ao meu pai, pelas palavras de incentivo e por me acompanhar todas às noites, durante a execução dos experimentos.

À minha primeira orientadora, professora Regina, gentil e sempre solícita a dar sugestões e responder as minhas perguntas. Sem dúvida, meu primeiro trabalho foi muito importante para a execução deste.

Ao meu orientador, professor Clairon, que me acolheu como orientanda e que esteve presente ao longo de todas as etapas da execução deste trabalho, dando suporte, ensinando, dando sugestões e elucidando dúvidas.

À equipe do laboratório de química, as estagiárias Raquel e Emilly, e em especial à técnica Sara, por me ajudar na fase inicial do projeto, por me dispor os materiais necessários para a realização dos experimentos, e pelos conselhos e esclarecimentos, que contribuíram para melhorar meu trabalho.

Ao professor Sérgio, por ter me cedido suas cubetas, por ter me confiado o uso do espectrofotômetro e pelas orientações concedidas na fase inicial do trabalho.

À professora Patrícia, por estar sempre disponível a responder meus questionamentos com relação à disciplina.

Às amigas que fiz durante o curso, pelos momentos de motivação, estudo e diversão. Em particular, à minha amiga Luziele, por sua companhia em todo o curso e fora dele, e por me ajudar neste trabalho.

E por fim, a todos os professores do curso de Engenharia Química e do Ciclo Básico da UEA que tive no decorrer dessa caminhada, que me ensinaram lições sobre as disciplinas e sobre a vida.

RESUMO

Em razão do aumento da discussão dos impactos das ações antrópicas no meio ambiente e do aprimoramento e desenvolvimento da ciência e tecnologia, a contaminação dos corpos hídricos por micropoluentes emergentes têm sido objeto de estudo de muitos pesquisadores nos últimos anos. Os fármacos fazem parte desse grupo de contaminantes, sendo detectados em matrizes aquosas em concentrações de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, que podem causar danos ou até mesmo serem fatais para alguns organismos aquáticos. Os métodos de tratamento de efluentes convencionais não são eficientes na remoção desses micropoluentes, mas novos métodos, como os que utilizam Processos Oxidativos Avançados vêm despontando como alternativa para a degradação destes. Diante dessa problemática, este trabalho teve como objetivo estudar a degradação dos fármacos atenolol e paracetamol por fotólise direta, peroxidação fotoassistida ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e fotocatalise heterogênea em reator batelada fotocatalítico. Fixou-se como parâmetros experimentais a potência da lâmpada UV de 36 W, agitação de 180 rpm e concentração inicial (25 mg L^{-1} de atenolol e 15 mg L^{-1} de paracetamol). Para ambos os fármacos, aplicou-se um planejamento experimental 2^3 sem ponto central, em triplicata para o atenolol e em duplicata para o paracetamol, por meio do qual se estudou as variáveis tempo de tratamento (60 e 120 minutos), TiO_2 em suspensão (ausência e presença) e H_2O_2 (ausência e presença). Além disso, foi feito o monitoramento e registro da temperatura da solução no reator e o registro do pH das soluções antes e após o tratamento. Não foi possível determinar a degradação do atenolol nos ensaios com ausência de H_2O_2 , pois em todos houve aumento da absorvância, mas, nos ensaios com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ obteve-se degradação máxima do atenolol (42,05%) no ensaio de 60 minutos com TiO_2 em suspensão. Houve degradação máxima, de 96,31%, do paracetamol no ensaio de 120 minutos com TiO_2 em suspensão e H_2O_2 . As análises estatísticas sobre a degradação do paracetamol mostraram que a influência do TiO_2 foi praticamente desprezível, que o tempo, em menor grau, influenciou positivamente o processo, e que H_2O_2 foi a variável de maior influência na degradação, sendo a única significativa em um nível de confiança de 95%. Em todos os ensaios realizados com ambos os fármacos, houve diminuição do pH das soluções após o tratamento, sendo mais acentuada nos ensaios de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. A partir dos resultados obtidos e das análises estatísticas realizadas constatou-se que, nas condições experimentais deste trabalho, o método de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi o mais eficiente na degradação dos fármacos.

Palavras-chave: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Processos Oxidativos Avançados. Remoção. Contaminantes emergentes.

ABSTRACT

Due to the increasing discussion of the impacts of human actions on the environment and the improvement and development of science and technology, the contamination of water bodies by emerging micropollutants has been the subject of study by many researchers in recent years. Drugs are part of this group of contaminants, being detected in aqueous matrices in concentrations of ng L^{-1} and $\mu\text{g L}^{-1}$, which can cause damage or even be fatal to some aquatic organisms. Conventional wastewater treatment methods are not efficient for removing these micropollutants, but new methods, such as those using Advanced Oxidation Processes, are emerging as an alternative to their degradation. Faced with this problem, this work aimed to study the degradation of atenolol and paracetamol drugs by direct photolysis, photo-assisted peroxidation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) and heterogeneous photocatalysis in a photocatalytic batch reactor. The UV lamp power of 36 W, stirring of 180 rpm and initial concentration (25 mg L^{-1} atenolol and 15 mg L^{-1} paracetamol) were fixed as experimental parameters. For both drugs, a 2^3 factorial design without center points was applied, triplicate for atenolol and duplicate for paracetamol, through which the treatment time (60 and 120 minutes), TiO_2 in suspension (absence and presence) and H_2O_2 (absence and presence) were studied. In addition, the temperature of the solution in the reactor was monitored and recorded, and the pH of the solutions before and after treatment was recorded as well. It was not possible to determine the atenolol degradation in the tests with absence of H_2O_2 , because there was an increase in absorbance in all of them, but in the tests with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, the maximum atenolol degradation (42.05%) was obtained in the 60 minutes test with TiO_2 in suspension. There was maximum degradation of paracetamol (96.31%) in the 120 minutes experiment with TiO_2 in suspension and presence of H_2O_2 . Statistical analysis about paracetamol degradation showed that the influence of TiO_2 was practically negligible, the time of treatment, to a lesser extent, positively influenced the process, and that H_2O_2 was the most influential variable on the treatment, being the only significant at a 95% confidence level. In all tests performed with both drugs, there was a decrease in the pH of the solutions after the treatment, being more accentuated in the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ tests. From the results obtained from the experiments and statistical analyses, it was found that, in the experimental conditions of this work, the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ method was the most efficient on the degradation of the drugs.

Keywords: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Advanced Oxidation Processes. Remediation. Emerging contaminants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo Hidrológico.	16
Figura 2 – Usos da água no Brasil em 2018.	19
Figura 3 – Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente.	26
Figura 4 – Fórmula estrutural do paracetamol.	27
Figura 5 – Fórmula estrutural do atenolol.	29
Figura 6 – Espectro eletromagnético da radiação ultravioleta.	33
Figura 7 – Estruturas cristalinas do TiO ₂ : anatase, rutilo e broquita.	38
Figura 8 – Mecanismo de fotoativação de um semicondutor.	39
Figura 9 – Exterior e interior do reator batelada de POA.	41
Figura 10 – Configuração interna do reator para os ensaios.	46
Figura 11 – Fluxograma dos ensaios no reator batelada de POA.	47
Figura 12 – Curva Analítica do Paracetamol em 243 nm.	49
Figura 13 – Diagrama de Pareto para a degradação do paracetamol.	52
Figura 14 – Gráfico de superfície de resposta para a degradação do paracetamol.	53
Figura 15 – Gráfico de contorno para a degradação do paracetamol.	54
Figura 16 – Solução de paracetamol antes e após o tratamento por POA.	57
Figura 17 – Curva Analítica do Atenolol em 295 nm.	59
Figura 18 – Solução de atenolol antes e após ensaio de fotólise UV.	62
Figura 19 – Estruturas químicas de alguns subprodutos do atenolol de tratamento por POA.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade da água.	17
Tabela 2 – Classificação do IQA.	19
Tabela 3 – Classificação dos métodos de tratamento.	23
Tabela 4 – Fontes de micropoluentes em ambientes aquáticos.	24
Tabela 5 – Propriedades do paracetamol.	27
Tabela 6 – Concentrações de paracetamol detectadas em ambientes aquáticos.	28
Tabela 7 – Propriedades do atenolol.	29
Tabela 8 – Concentrações de atenolol detectadas no ambiente.	30
Tabela 9 – Sistemas típicos de POA.	31
Tabela 10 – Vantagens e desvantagens do uso do POA de H ₂ O ₂ /UV.	35
Tabela 11 – Propriedades cristalográficas e físicas da anatase, rutilo e broquita do TiO ₂	38
Tabela 12 – Fatores e níveis do planejamento fatorial 2 ³ para atenolol e paracetamol.	42
Tabela 13 – Matriz de planejamento fatorial 2 ³ real para atenolol e paracetamol.	42
Tabela 14 – Matriz de planejamento fatorial 2 ³ codificada para atenolol e paracetamol.	43
Tabela 15 – Absorbâncias das soluções de paracetamol em diferentes concentrações.	49
Tabela 16 – Degradação das amostras de paracetamol após o tratamento com POA.	51
Tabela 17 – Efeitos das variáveis de entrada na degradação do paracetamol por POA.	51
Tabela 18 – Variação de pH das amostras de paracetamol após o tratamento com POA.	54
Tabela 19 – Absorbâncias das soluções de atenolol em diferentes concentrações.	59
Tabela 20 – Degradação das amostras de atenolol após o tratamento com POA.	60
Tabela 21 – Variação de pH das amostras de atenolol após o tratamento com POA.	61

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

μ	Micro (prefixo que denota um fator de 10^{-6})
•OH	Radical Hidroxila
ANA	Agência Nacional de Águas
C_A	Concentração final da amostra
C_{A0}	Concentração inicial da amostra
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EST	Escola Superior de Tecnologia
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
Fe^{2+}	Íon Ferroso
Fe^{3+}	Íon Férrico
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
H_2O_2/UV	Processo de Peroxidação Fotoassistida
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IQA	Índice de Qualidade das Águas
n	Nano (prefixo que denota um fator de 10^{-9})
O_3	Ozônio
PET	Politereftalato de Etileno
pH	Logaritmo negativo da atividade do íon hidrogênio em uma solução
pK_a	Logaritmo negativo da constante de dissociação do ácido
POA	Processos Oxidativos Avançados
TiO_2	Dióxido de Titânio
UEA	Universidade do Estado do Amazonas
US	Ultrassom
UV	Ultravioleta
UV/TiO_2	Processo de Fotocatálise Heterogênea com TiO_2
UV-Visível	Ultravioleta Visível
v/v	Proporção de volume de substância por volume de solução
X	Degradação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1 ÁGUA	15
2.1.1 Disponibilidade da Água no Mundo e no Brasil	15
2.1.2 Ciclo Hidrológico	16
2.1.3 Parâmetros, Requisitos e Padrões de Qualidade da Água	17
2.1.3.1 Índice de Qualidade das Águas (IQA).....	18
2.1.4 Uso da Água no Brasil	19
2.1.5 Poluição das Águas	20
2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	21
2.2.1 Esgoto	21
2.2.1.1 Características dos Esgotos Sanitários.....	21
2.2.2 Etapas de Tratamento de Efluentes	22
2.2.3 Controle do Tratamento de Efluentes	22
2.2.4 Métodos de Tratamento de Efluentes	23
2.3 MICROPOLUENTES EMERGENTES.....	23
2.3.1 Fármacos e o Meio Ambiente	25
2.3.1.1 Paracetamol.....	27
2.3.1.1 Atenolol	29
2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	31
2.4.1 Fotólise Direta com Ultravioleta (UV)	32
2.4.2 Processo H₂O₂/UV	34
2.4.3 Processo O₃/ H₂O₂	36
2.4.4 Processo Fenton: Fe²⁺/H₂O₂	36
2.4.5 Processo Foto-Fenton: Fe²⁺/H₂O₂/UV	37
2.4.6 Fotocatálise Heterogênea com TiO₂	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 REATOR BATELADA DE POA	41
3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	42
3.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES	43
3.3.1 Solução Estoque de Atenolol Comercial	43

3.3.2 Solução Estoque de Paracetamol Comercial	44
3.3.3 Soluções para a Curva Analítica de Atenolol e Paracetamol Comercial	44
3.3.4 Solução de Peróxido de Hidrogênio	44
3.4 CONSTRUÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS	45
3.5 TiO₂ EM SUSPENSÃO	46
3.6 ENSAIOS NO REATOR BATELADA DE POA	46
3.7 MÉTODO ANALÍTICO: ESPECTROFOTOMETRIA UV-VISÍVEL	48
3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL POR POA	49
4.1.1 Curva Analítica do Paracetamol	49
4.1.2 Resultados Obtidos nos Ensaios com Paracetamol	50
4.1.3 Discussão dos Resultados para o Paracetamol	55
4.2 DEGRADAÇÃO DO ATENOLOL POR POA	58
4.2.1 Curva Analítica do Atenolol	58
4.2.2 Resultados Obtidos nos Ensaios com Atenolol	59
4.2.3 Discussão dos Resultados para o Atenolol	61
4.3 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS	65
4.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS DOS MÉTODOS DE POA EMPREGADOS	65
5 CONCLUSÃO	67
6 PERSPECTIVAS	68
REFERÊNCIAS	69
APÊNDICE A – Gráficos de Temperatura x Tempo dos Ensaios com Paracetamol	77
APÊNDICE B – Gráficos de Temperatura x Tempo dos Ensaios com Atenolol	78

1 INTRODUÇÃO

A água é uma substância essencial para os seres vivos, sua quantidade no planeta está em constante movimento devido ao ciclo hidrológico, mudando seu estado físico e a distribuição regional. Somada aos fatores naturais, a disponibilidade de água com boa qualidade também é afetada por fatores antrópicos, ligados à contaminação dos corpos hídricos e a ocupação do solo, que podem alterar a qualidade das águas superficiais e subterrâneas. (REBOUÇAS, 2002; BACCI; PATACA, 2008; RIBEIRO; ROLIM, 2017)

Somente 2,5% de toda a água disponível no planeta Terra é água doce, e, dessa porcentagem, apenas 1% compõe os rios, os outros 99% são de difícil acesso ou remoção, pois se encontram nas geleiras e nas águas subterrâneas. O Brasil, comparado aos demais países, é privilegiado, pois possui aproximadamente 12% da disponibilidade de água doce do mundo, no entanto, essa água é distribuída de forma desequilibrada nas regiões do país, afetando negativamente a qualidade de vida das populações de regiões como o Nordeste, por exemplo. (ANA, 2019)

Pode-se obter água doce por formas menos convencionais, como a dessalinização, mas o custo para a obtenção é alto. Por isso, considerando os aspectos ambientais e econômicos, o melhor a ser feito é utilizar de forma racional as águas doces superficiais, e preservá-las, mantendo-as dentro dos padrões mínimos de qualidade, de acordo com o uso a que elas se propõem, como abastecimento humano e industrial, irrigação, atendimento aos animais, termelétricas, dentro outros usos. (MIRANDA, 2007; ANA, 2019)

Após o uso, a água passa pelo tratamento de esgoto em Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), composto por várias etapas que visam tornar o efluente adequado, dentro dos padrões estabelecidos pela legislação, para o despejo nos corpos hídricos. O tratamento de efluentes é dividido em níveis: preliminar, primário, secundário e terciário, sendo este último ainda pouco empregado no Brasil. Em cada nível podem ser empregados processos físicos, químicos e biológicos, conjuntamente ou separadamente. (MARCONDES, 2012)

Existem alguns compostos liberados no ambiente, que estão sendo estudados com mais afinco nos últimos anos e são de difícil remoção pelos tratamentos convencionais, são os chamados micropoluentes ou microcontaminantes emergentes, substâncias sem legislação específica, que têm sido detectadas no ambiente em concentrações pequenas, mas que podem ser danosas aos seres humanos e animais, principalmente para os organismos aquáticos. (BILA; DEZOTTI, 2007; BOGER et al., 2015; GROSSELI, 2016)

Os fármacos são micropoluentes emergentes, que possuem degradabilidade dependente das suas características estruturais e propriedades físico-químicas, como fotossensibilidade, biodegradabilidade e lipofilicidade, mas, em geral, apresentam características persistentes, pois foram desenvolvidos para resistir à biodegradação. Diversos estudos na literatura comprovam a persistência de fármacos no ambiente em concentrações que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. (BILA; DEZOTTI, 2003; MELO et al., 2009; GROSSELI, 2016; SILVA et al., 2016; HARO, 2017)

O paracetamol e o atenolol são fármacos com boa solubilidade em água, $14,28 \text{ g L}^{-1}$ (25°C) e $26,5 \text{ g L}^{-1}$ (37°C), respectivamente. A presença de ambos os fármacos em matrizes aquosas já foi detectada em efluentes hospitalares, ETEs, águas superficiais e águas subterrâneas em concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$ em vários países do mundo, incluindo o Brasil. O acesso ao paracetamol é facilitado no Brasil, pois ele pode ser comprado sem a necessidade de prescrição médica. (PIRES, 2009; CAMPANHA et al., 2014; ANVISA, 2016; HARO, 2017; BORGES et al., 2018; PEREIRA, 2018; SOARES, 2019)

Uma alternativa aos tratamentos convencionais é a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POA), que são processos baseados na formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um forte oxidante não seletivo com capacidade de degradar compostos orgânicos, devido ao seu elevado potencial de redução ($E = +2,80 \text{ V}$). O uso dos POA para a remoção de micropoluentes é relatado em muitos estudos na literatura, com resultados positivos de degradação. Esses processos possuem vantagens, como o forte poder oxidante, capacidade para mineralização total dos poluentes e oxidação total de espécies inorgânicas e pouca ou nenhuma geração de resíduos sólidos tóxicos. Os POA podem ser utilizados isolados ou combinados, com o objetivo de aumentar a eficiência da degradação. São exemplos a fotólise direta com ultravioleta (UV), processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2), processos Fenton e Foto-Fenton. (BARROS, 2014; ARAÚJO et al., 2016; SILVA, 2018)

A atuação do profissional de química é essencial na busca de soluções para os problemas relacionados ao Tratamento de Efluentes. Assim, o problema científico deste trabalho refere-se à contaminação das águas por micropoluentes emergentes farmacológicos, que comprometem a qualidade das águas e podem causar danos severos as espécies aquáticas, e que, por métodos de tratamento convencionais, são de difícil remoção. Em contrapartida, há diversos estudos publicados nos quais a utilização dos Processos Oxidativos Avançados apresentou bons resultados na remoção desses micropoluentes.

Nesse contexto, o objetivo geral deste trabalho é estudar a degradação dos micropoluentes emergentes atenolol e paracetamol em matriz aquosa por Processos Oxidativos Avançados. Têm-se como objetivos específicos:

- Realizar ensaios de degradação dos fármacos atenolol e paracetamol em reator batelada por Processos Oxidativos Avançados;
- Avaliar a influência das variáveis tempo, TiO_2 em suspensão e H_2O_2 na degradação de atenolol e paracetamol em matriz aquosa por Processos Oxidativos Avançados;
- Comparar as eficiências dos métodos de fotólise direta, peroxidação fotoassistida e fotocatalise heterogênea na degradação de atenolol e paracetamol.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ÁGUA

A água é uma substância essencial para os seres vivos, composta por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio, é líquida e incolor, e pode se apresentar nos estados líquido, sólido ou gasoso. Forma nuvens, oceanos, rios, geleiras e lagos. (RIBEIRO; ROLIM, 2017)

A quantidade de água existente no planeta Terra está em constante movimento devido ao ciclo hidrológico, mudando seu estado físico e a distribuição regional. Algumas regiões possuem abundância de recursos hídricos e outras são naturalmente escassas. No Brasil, por exemplo, os estados da região Norte possuem grande quantidade de água, em contrapartida, os estados da região nordeste sofrem com a falta desta, impactando diretamente a qualidade de vida das pessoas que vivem nessas regiões. (REBOUÇAS, 2002; RIBEIRO; ROLIM, 2017)

Além dos fatores naturais, a disponibilidade de água também é afetada por fatores antrópicos, relacionados à contaminação dos corpos de águas superficiais e subterrâneos, ocupação do solo e à poluição. Com o crescimento populacional mundial, os fatores antrópicos se intensificaram no último século, contribuindo para o aumento da escassez de água em algumas regiões do planeta. A cada 21 anos dobra a demanda por água, em contrapartida, nos últimos 50 anos, a disponibilidade de água doce caiu cerca de 62% no mundo. (REBOUÇAS, 2002; BACCI; PATACA, 2008; RIBEIRO; ROLIM, 2017)

2.1.1 Disponibilidade da Água no Mundo e no Brasil

De toda a água existente no planeta, cerca de 97,5% é salgada e não é adequada ao consumo direto humano e nem à irrigação da plantação. Os outros 2,5% são de água doce, e, dessa porcentagem, 69% está concentrada nas geleiras, 30% são águas subterrâneas, armazenadas em aquíferos, e 1% compõe os rios. Estima-se que o Brasil possua cerca de 12% da disponibilidade de água doce do planeta, distribuída de forma desequilibrada pelas regiões do país. Por exemplo, a região Norte representa somente 5% da população do país, mas abarca aproximadamente 80% da quantidade de água disponível no Brasil. Ao passo que as regiões próximas ao Oceano Atlântico detém mais de 45% da população, mas possuem menos de 3% dos recursos hídricos disponíveis. (ANA, 2019)

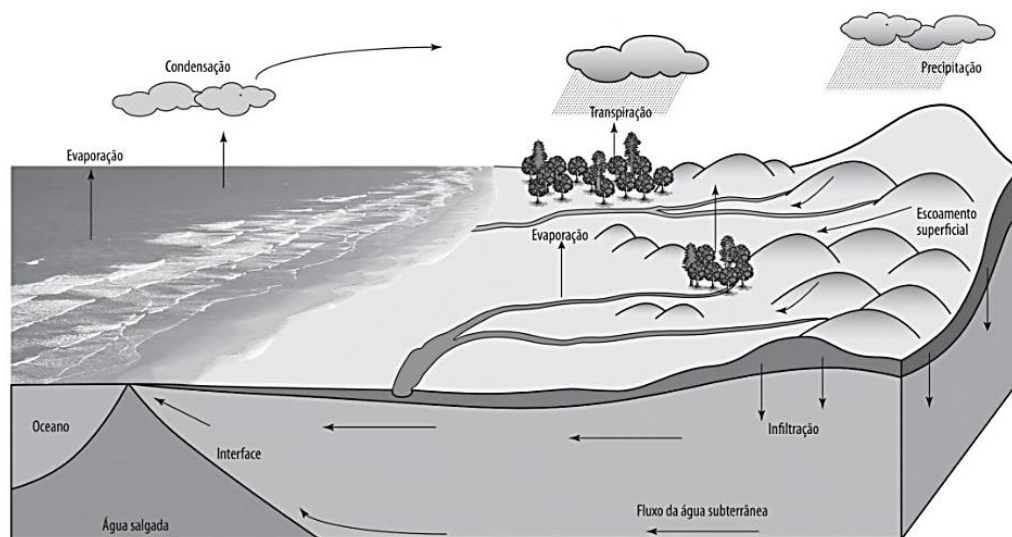
É possível obter água doce por formas menos convencionais, como a partir da água do mar, por dessalinização, entretanto, o custo para a obtenção é alto. Por isso, é mais vantajoso,

tanto do ponto de vista ambiental quanto do ponto de vista econômico, preservar e fazer o uso racional das águas doces superficiais. É imprescindível que a água seja mantida dentro de padrões mínimos de qualidade, especialmente em regiões onde há escassez de recursos hídricos. (MIRANDA, 2007)

2.1.2 Ciclo Hidrológico

O ciclo hidrológico ou ciclo da água é a circulação contínua da água no planeta, impulsionada pela energia solar. A água é armazenada nos oceanos, rios, calotas polares, lagos, atmosfera e águas subterrâneas. O volume total de água no ciclo é praticamente constante. O ciclo hidrológico é ilustrado na Figura 1: (TELLES, 2013)

Figura 1 – Ciclo Hidrológico.



Fonte: TELLES (2013).

Os componentes do ciclo da água são: (HORNINK et al., 2016)

- Evaporação: transformação da água líquida dos oceanos, lagos, rios e represas em vapor d'água pela ação dos raios solares.
- Transpiração: perda de vapor d'água pelas plantas para a atmosfera.
- Condensação: formação de gotículas na atmosfera na forma de nuvens e nevoeiros pelo acúmulo do vapor d'água.
- Precipitação: adição de água à superfície terrestre a partir da atmosfera através da chuva (líquida) ou pela neve ou gelo (sólida).

- Escoamento superficial: deslocamento da água nas superfícies, por efeito da gravidade, durante a precipitação.
- Infiltração: absorção da água pelo solo.
- Percolação: movimento descendente da água no interior do solo e nas formações rochosas até o lençol freático, constituindo as águas subterrâneas.

No Brasil, o volume de água da chuva em 2018 correspondeu a 13,8 trilhões de m³. A evapotranspiração correspondeu a 11,7 trilhões de m³. Uma parte da chuva se tornou escoamento superficial, atingindo rios e córregos e a outra parte se infiltrou no solo, alcançando reservas de água subterrânea. Cerca de 5,7 trilhões de m³ de água escoaram em rios no território nacional, considerando a contribuição dos rios provenientes de outros países na Amazônia. (ANA, 2019)

2.1.3 Parâmetros, Requisitos e Padrões de Qualidade da Água

A qualidade das águas superficiais e subterrâneas depende de variáveis naturais relacionadas, por exemplo, ao regime de chuvas, escoamento superficial, geologia e cobertura vegetal, e por impactos antrópicos, como o lançamento de efluentes, provenientes de fontes pontuais e fontes difusas, o manejo dos solos, entre outros. (RIPPEL et al., 2017)

A determinação da qualidade da água é feita por diversos parâmetros, que a caracterizam química, física e biologicamente. A Tabela 1 mostra os principais parâmetros de qualidade da água. (VON SPERLING, 1996; ANA, 2019)

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade da água.

Característica	Parâmetros
Parâmetros Físicos	Cor, turbidez, sabor e odor e temperatura.
Parâmetros Químicos	pH, alcalinidade, dureza, ferro manganês, nitrogênio, alumínio, fósforos, cloretos, fluoretos, oxigênio dissolvido, matéria orgânica, metais pesados e micropoluentes orgânicos.
Parâmetros Biológicos	Organismos indicadores, algas e bactérias.

Fonte: VON SPERLING (1996); RIPPEL et al. (2017).

Quando os valores dos parâmetros são superiores aos estabelecidos para determinado uso, a água é considerada inadequada para o uso a que se propõe. (VON SPERLING, 1996; ANA, 2019)

Os requisitos de qualidade da água são relacionados ao seu uso, como abastecimento de água doméstico, abastecimento industrial, recreação e lazer, irrigação, dessedentação de animais, preservação da fauna e da flora, geração de energia, diluição de despejos e transporte. A partir dos requisitos de qualidade para cada uso, foram estabelecidos os padrões de qualidade da água, que são embasados em um suporte legal, especificados nas Resoluções 357/05, 396/08 e 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que tratam da classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e superficiais e estabelecem os padrões e condições de lançamento de efluentes. (VON SPERLING, 1996; FUNASA, 2014)

2.1.3.1 Índice de Qualidade das Águas (IQA)

O principal indicador qualitativo das águas no Brasil é o Índice de Qualidade das Águas (IQA), que foi desenvolvido para avaliar a qualidade da água para o abastecimento público, após o tratamento convencional. O IQA varia de 0 a 100 e é calculado considerando-se os seguintes parâmetros: pH, turbidez, oxigênio dissolvido, temperatura da água, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e coliformes termotolerantes. O IQA é calculado pelo produtório ponderado do valor da qualidade correspondentes a cada um desses nove parâmetros, conforme a Equação 1. E na Tabela 2 encontra-se a classificação do IQA de acordo com os valores adotados pela Agência Nacional de Águas (ANA). (CETESB, 2018; ANA, 2019)

$$IQA = \prod_{i=1}^n q_i^{w_i} \quad (1)$$

Onde:

IQA = Índice de Qualidade das Águas (número entre 0 e 100);

q_i = qualidade do i -ésimo parâmetro (número entre 0 e 100);

w_i = peso correspondente ao i -ésimo parâmetro (número entre 0 e 1);

n = número de variáveis que entram no cálculo do IQA.

Tabela 2 – Classificação do IQA.

Categoria	Ponderação
Ótima	$79 \leq \text{IQA} \leq 100$
Boa	$51 \leq \text{IQA} \leq 79$
Regular	$36 \leq \text{IQA} \leq 51$
Ruim	$19 \leq \text{IQA} \leq 36$
Péssima	$0 \leq \text{IQA} \leq 19$

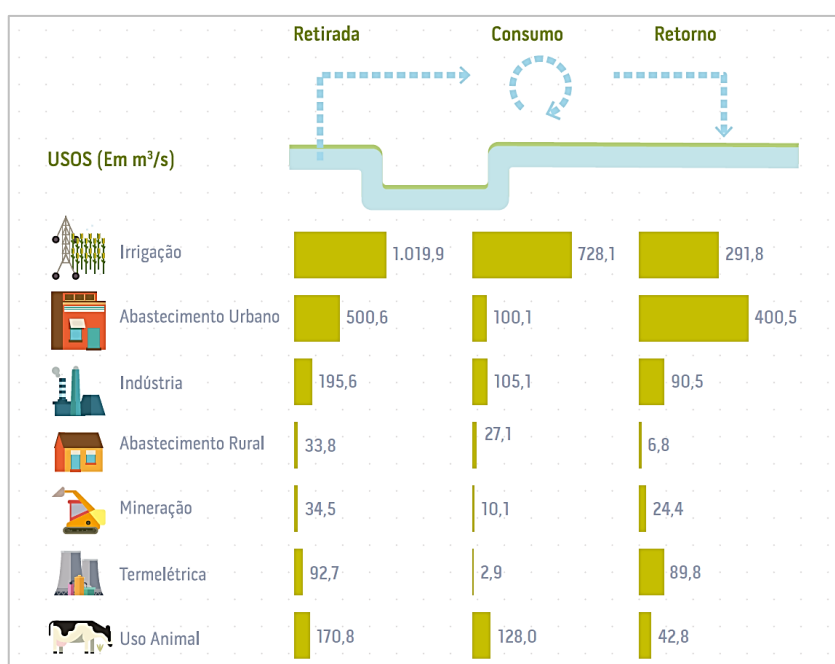
Fonte: ANA (2019).

Como a qualidade da água depende do uso a que se propõe, uma água com baixo valor de IQA, que não é adequada para abastecimento público, pode ser utilizada para outras finalidades, como geração de energia e transporte. (ANA, 2019)

2.1.4 Uso da Água no Brasil

A evolução do uso da água está diretamente ligada ao desenvolvimento econômico e ao processo de urbanização do país, estima-se um aumento de cerca de 80% no total de água retirado nas últimas duas décadas no Brasil, com previsão de aumento de 24% na retirada até o ano de 2030. A Figura 2 mostra o uso da água no país no ano de 2018. (ANA, 2019)

Figura 2 – Usos da água no Brasil em 2018.



Fonte: ANA (2019).

O total estimado de água retirada em 2018 foi de 2048 m³ s⁻¹, deste total, uma parte é consumida ou utilizada e a outra retorna para os corpos hídricos. O principal uso de água no país em 2018, em termos de quantidade utilizada, foi a irrigação (49,8%), seguido pelo abastecimento humano (24,4%) e pela indústria (9,6%). Juntos, representaram cerca de 85% da retirada total. Outros usos considerados foram o atendimento aos animais (8,0%), as termelétricas (3,8%), o suprimento rural (1,7%) e a mineração (1,6%). (ANA, 2019)

Á água pode ter dois tipos de uso: consuntivo e não-consuntivo. No uso consuntivo a água é retirada dos mananciais e utilizada, depois uma quantidade menor de água, geralmente com menor qualidade, retorna para o curso d'água. A água para abastecimento urbano, industrial e rural, irrigação e aquicultura é de uso consuntivo. Quando não há o consumo direto de água ocorre o uso não-consuntivo, como a água utilizada para geração de energia elétrica, navegação, recreação, pesca e navegação. (SOUZA et al., 2014)

2.1.5 Poluição das Águas

A poluição das águas é a contaminação dos corpos hídricos por poluentes físicos, químicos e biológicos, que podem causar danos aos seres vivos e ao meio ambiente. A poluição ocorre pela ação antrópica, a partir do despejo nos corpos d'água de detritos orgânicos e inorgânicos provenientes de esgotos urbanos, resíduos agrícolas, resíduos das indústrias em geral, como as petrolíferas, de alimentos, têxteis e de bebidas, e efluentes de indústrias químicas. (PEREIRA, 1999; NASCIMENTO et al., 2015)

A poluição das águas superficiais é mais facilmente identificada que a contaminação das águas subterrâneas, pois essas últimas não são visíveis e possuem exploração muito distribuída, o que torna mais difícil sua identificação. A recarga das águas no subsolo ocorre, geralmente, por meio da infiltração da água da chuva em excesso no solo, que naturalmente filtra alguns compostos até alcançar as águas subterrâneas, porém, se houver impedimento desse processo de purificação natural, como uma permeabilidade do solo inadequada ou a presença de lençol freático muito superficial, pode ocorrer a contaminação. As principais fontes de contaminação nesse caso são os aterros sanitários mal construídos, lagoas de tratamento, tanques sépticos, operações mineiras, resíduos armazenados no subsolo e chuvas ácidas. (PEREIRA, 1999; RIBEIRO et al., 2007)

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES

2.2.1 Esgoto

Historicamente, a palavra esgoto se referia tanto a tubulação condutora das águas para uma comunidade, quanto para o próprio líquido que fluía por essas tubulações. Atualmente, esta palavra é mais usada para se referir aos despejos provenientes dos variados modos de uso e de origem das águas. Os esgotos, em geral, são classificados em dois grupos: (RIPPEL et al., 2017)

- **Esgoto Sanitário:** também chamado de esgoto doméstico, é constituído, principalmente, por despejos domésticos, águas de infiltração, uma parte de águas pluviais e, eventualmente, uma parcela muito pequena de despejos industriais, com características específicas. É composto essencialmente por água de banho, fezes, papel, urina, água de lavagem, restos de comida e bebidas, sabão e detergentes. Em geral, esse tipo de esgoto é oriundo de residências, instituições, edifícios comerciais ou outras edificações que possuam instalações de uso da água para fins domésticos, como cozinhas, banheiros e lavanderias.
- **Esgoto Industrial:** oriundos da utilização da água para fins industriais. Cada indústria é considerada isoladamente, pois a característica desse esgoto varia em função do processo industrial aplicado.

2.2.1.1 Características dos Esgotos Sanitários

As características dos esgotos podem variar, nos esgotos industriais, a caracterização é mais complexa, pois cada processo industrial gera um efluente com características específicas. Nos esgotos sanitários, entretanto, a caracterização é menos complexa, devido a similaridade dos despejos. As características dos esgotos domésticos podem ser divididas em: (RIPPEL et al., 2017)

- a) Químicas: orgânicas (gorduras, proteínas, carboidratos e outros em menor quantidade) e inorgânicas (substâncias minerais dissolvidas e areia);
- b) Físicas: temperatura, odor, cor, teor de matéria sólida, turbidez e variação da vazão;
- c) Biológicas: microrganismos (como bactérias, fungos, vírus, algas, protozoários e outros).

2.2.2 Etapas de Tratamento de Efluentes

O tratamento de efluentes, em geral, acontece nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), cada ETE pode apresentar um sistema de tratamento diferente, nos equipamentos, métodos e processos. Um sistema de tratamento de efluentes é composto por várias etapas e processos, que são empregados com o objetivo de remover substâncias indesejáveis, dentro dos padrões aceitáveis pela legislação ambiental. Os processos são divididos em três grandes grupos: físicos, químicos e biológicos. (MARCONDES, 2012)

O tratamento de esgotos é composto por quatro níveis: preliminar, primário, secundário e terciário. O tratamento preliminar objetiva a remoção de sólidos grosseiros, como materiais de maiores dimensões, areia, detritos minerais, óleos e graxas, para evitar a danificação dos sistemas de transporte de esgoto. Após essa etapa, parte-se para o tratamento primário, que promove a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis e parte da matéria orgânica, ocorre por processos físicos, que podem ser associados aos químicos para melhorar a eficiência. Em seguida, tem-se o tratamento secundário, que visa remover a matéria orgânica dissolvida e os nutrientes através de processos biológicos. A última etapa é o tratamento terciário, cuja finalidade é a remoção de poluentes específicos, como compostos tóxicos, patogênicos e não biodegradáveis, além de complementar a remoção de sólidos suspensos remanescentes das etapas anteriores. Essa etapa não é muito realizada no Brasil, em razão de sua complexidade e alto custo. (VON SPERLING, 1996; MACHADO; CARVALHO, 2010; PESCARA, 2014; PRADO, 2018)

2.2.3 Controle do Tratamento de Efluentes

O controle do tratamento é necessário para garantir que os processos ocorram de forma adequada. Existem dois tipos de controle, o operacional e o analítico. O operacional engloba as ações para o bom funcionamento do processo de tratamento, como a limpeza do gradeamento e das caixas de areia, medição da temperatura do esgoto durante o tratamento, coleta de amostras para análise, dentre outras atividades operacionais. Já o controle analítico, compreende a realização de análises físicas, químicas e biológicas em todas as etapas do tratamento, desde o efluente bruto até o efluente tratado, a fim de acompanhar a eficiência deste e, dessa forma, determinar a necessidade ou não de implementação de medidas preventivas e corretivas. Normalmente, são realizadas as análises de pH, alcalinidade total,

sólidos suspensos totais e voláteis, DBO, acidez volátil, sulfetos, sulfatos, demanda química de oxigênio (DQO), coliformes fecais e totais. (RIPPEL et al., 2017)

2.2.4 Métodos de Tratamento de Efluentes

Os métodos de tratamento se dividem em processos e operações unitárias, que podem ocorrer simultaneamente ou separados em uma mesma unidade de tratamento. Constituem juntos os sistemas de tratamento, os métodos de tratamento são classificados conforme mostra a Tabela 3: (METCALF; EDDY, 1991)

Tabela 3 – Classificação dos métodos de tratamento.

Método de Tratamento	Conceito
Operações físicas unitárias	Tratamento por meio da aplicação de forças físicas. Ex: gradeamento, floculação, sedimentação, flotação, filtração.
Processos químicos unitários	A remoção ou conversão dos contaminantes acontece por meio da adição de produtos químicos. Ex: desinfecção, precipitação e adsorção.
Processos biológicos unitários	Remove contaminantes através de atividade biológica. Ex: desnitrificação e remoção da matéria orgânica carbonácea.

Fonte: VON SPERLING (1996).

2.3 MICROPOLUENTES EMERGENTES

Micropoluentes emergentes ou microcontaminantes emergentes são substâncias naturais ou sintéticas e microrganismos que têm sido detectados no ambiente em concentrações baixas e que ainda não estão inclusos em programas de monitoramento de rotina e, portanto, não possuem legislação específica. São substâncias que podem ter uma regulamentação futura, a depender de estudos mais aprofundados relacionados à ecotoxicidade, efeitos à saúde humana, potencial de bioacumulação, destino do efluente e concentração no ambiente. Esses micropoluentes não englobam apenas substâncias sintetizadas recentemente, também incluem compostos que só passaram a ser detectados por meio do avanço da ciência e da tecnologia. (PESCARA, 2014; MONTAGNER et al., 2017)

Os micropoluentes emergentes podem ser de origem natural, presentes em diversas espécies de plantas, e de origem antrópica, presentes em efluentes industriais, domésticos, hospitalares e em atividades agrícolas e pecuárias. Um dos grandes problemas relacionados a esses micropoluentes é que, mesmo em concentrações muito baixas, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} , podem produzir efeitos adversos aos organismos a eles expostos, tanto seres humanos como animais. A Tabela 4 apresenta algumas fontes de micropoluentes em ambientes aquáticos. (BILA; DEZOTTI, 2007; SOARES; LEÃO, 2015; MONTAGNER et al., 2017)

Tabela 4 – Fontes de micropoluentes em ambientes aquáticos.

Categoria	Subclasses importantes	Fontes principais
Fármacos	Anti-inflamatórios, anticonvulsivos, antibióticos, analgésicos, estimulantes, etc.	Esgotos domésticos, efluentes hospitalares, escoamento de criadouros de animais confinados e aquicultura.
Produtos de cuidado pessoal	Fragrâncias, desinfetantes, filtros solares, repelentes de insetos, etc.	Esgotos domésticos.
Surfactantes	Surfactantes não iônicos.	Esgotos domésticos e industriais.
Hormônios esteroides	Estrogênios.	Esgoto doméstico e escoamento de criadouros de animais confinados.
Químicos industriais	Retardantes de chama.	Esgotos domésticos e industriais.
Agrotóxicos	Herbicidas, inseticidas, fungicidas e outros.	Esgoto doméstico e escoamento superficial em áreas agrícolas.

Fonte: Adaptado de SOARES; LEÃO (2015).

A contaminação por micropoluentes em ambientes aquáticos é intensa, pois os efluentes, que carregam muitos microcontaminantes, são despejados em corpos hídricos receptores. A situação é agravada quando esses efluentes não passam por nenhum tipo de tratamento e são despejados diretamente nos corpos hídricos. (VON SPERLING, 1996)

Após a liberação no ambiente, os micropoluentes estão sujeitos a processos bióticos e abióticos que contribuem para a sua degradação. Porém, mesmo com a contribuição desses processos naturais no ambiente, eles podem permanecer na forma inalterada, se conjugarem com outras moléculas ou serem submetidos a diferentes transformações, havendo a formação

de distintos produtos de degradação, com comportamento ambiental e características toxicológicas que diferem do composto original, podendo até ser mais intensas que as características originais. (BOGER et al., 2015; GROSSELI, 2016)

As principais fontes de introdução dos microcontaminantes emergentes no ambiente são oriundas das atividades antrópicas, principalmente, dos efluentes das ETEs, que podem ser domésticos, hospitalares e industriais. A introdução também pode ocorrer pelo vazamento de fossas sépticas e aterros sanitários, atingindo águas superficiais por escoamento superficial e águas subterrâneas por lixiviação. (GROSSELI, 2016)

Poucos estudos aprofundados foram realizados acerca dos impactos dos micropoluentes emergentes, por isso, seus efeitos para os seres vivos e para o meio ambiente a médio e longo prazo ainda são pouco conhecidos. (BORRELY et al., 2012; MONTAGNER et al., 2017; PRADO, 2018)

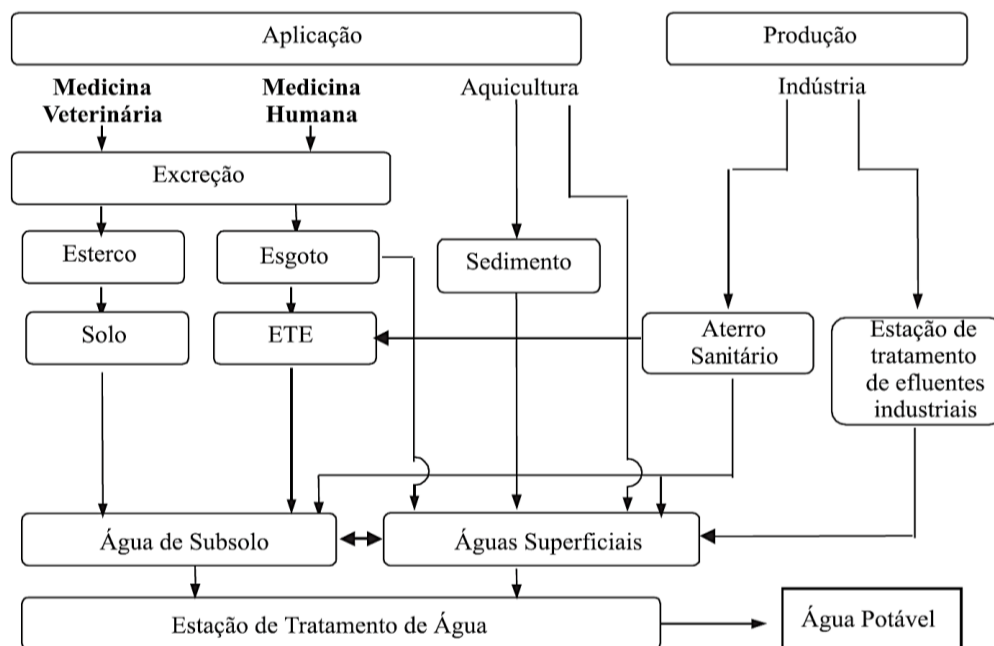
2.3.1 Fármacos e o Meio Ambiente

Os fármacos são compostos biologicamente ativos criados para agir de forma específica no corpo humano ou animal no tratamento ou prevenção de doenças. Esses compostos compreendem as classes dos analgésicos, antibióticos, β -bloqueadores, antiepilépticos, anti-inflamatórios, reguladores lipídicos, hormônios, antidepressivos e ansiolíticos. (HARO, 2017; PRADO, 2018)

O consumo de fármacos tem aumentado a cada ano em todo o mundo, em 2018, a Associação da Indústria Farmacêutica de Pesquisa (Interfarma) divulgou um guia com dados e análises resumidas dos temas principais e mais urgentes com respeito à saúde no Brasil e no mundo. Segundo as informações do guia, a venda de medicamentos nas farmácias brasileiras em 2017 atingiu R\$ 57 bilhões, com um número de doses comercializadas de 162 bilhões. A venda mundial de medicamentos por prescrição só cresceu de 2008 a 2017, indo de US\$ 649 bilhões a US\$ 774 bilhões, respectivamente, e a previsão é de que supere a casa do trilhão de dólares em 2022. (INTERFARMA, 2020)

Após ser administrado para o organismo humano ou animal, parte do fármaco é metabolizada e parte é excretada, na forma de urina ou fezes, a taxa de excreção depende do fármaco, da dose e do organismo. Normalmente, cerca de 40% a 90% da dose administrada é excretada em forma inalterada. Além da excreção por fezes ou urina em efluentes domésticos, os fármacos podem ser despejados por meio de outras rotas, que são mostradas na Figura 3. (GROSSELI, 2016; SILVA et al., 2016; HARO, 2017)

Figura 3 – Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente.



Fonte: BILA; DEZZOTI (2003).

Os fármacos que seguem com o esgoto bruto para as ETEs são, geralmente, submetidos a processos de tratamento convencionais, que não são eficientes para sua completa remoção. A degradabilidade dos fármacos depende de suas características estruturais e propriedades físico-químicas, como fotossensibilidade, biodegradabilidade, lipofilicidade, mas, em geral, esses compostos apresentam características persistentes no meio ambiente, pois foram desenvolvidos para resistir à biodegradação, visto que sua ação farmacológica aumenta com a estabilidade metabólica. (BILA; DEZOTTI, 2003; GROSSELI, 2016; SILVA et al., 2016; HARO, 2017)

Nos anos 70, foram realizados os primeiros estudos sobre a presença de fármacos no meio ambiente, Garrison et al. (1976) e Hignite e Azarnoff (1977), detectaram presença de ácido clofíbrico em concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$, em efluentes de ETEs nos Estados Unidos. O ácido clofíbrico é metabólito dos antilipêmicos clofibrato e etofibrato. (MELO et al., 2009)

No Brasil, Sousa et al. (2014) determinaram a presença de 11 fármacos em ambientes aquáticos: diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, atenolol, cafeína, carbamazepina, propranolol, triclosan e o hormônio estrona nos rios Pirai e Jundiáí, do estado de São Paulo. E dos hormônios 17- β -estradiol e 17- α -etinilestradiol, que somente foram detectados no rio Jundiáí.

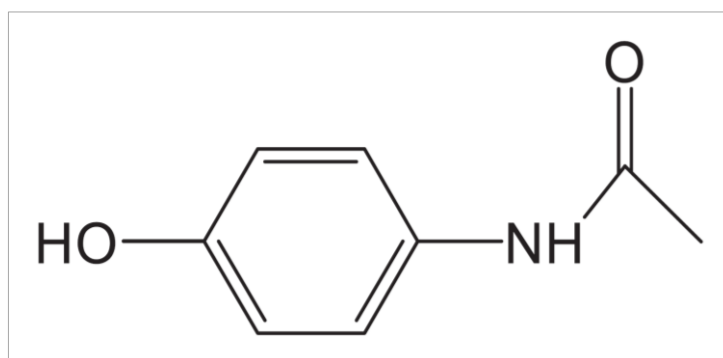
Alguns efeitos da contaminação de medicamentos no ambiente já foram percebidos em estudos na literatura, como a morte de animais silvestres devido à ingestão de anti-inflamatórios, alterações no comportamento nas populações de invertebrados por

anti-histamínicos, mudanças reprodutivas causadas por hormônios e alterações renais causadas pelo fármaco diclofenaco em organismos aquáticos. (LOPES, 2014)

2.3.1.1 Paracetamol

O paracetamol, também conhecido como acetaminofeno, de nome sistemático N-(4-hidroxifenil)acetamida, é um analgésico antipirético derivado da fenacetina. É utilizado para aliviar dores de intensidade leve e moderada e para diminuir a febre. Seu uso inadequado pode provocar lesões nas células hepáticas. A fórmula estrutural do fármaco é apresentada na Figura 4, e na Tabela 5 são mostradas algumas de suas propriedades. (SUAREZ et al., 2005; GARCIA et al., 2012)

Figura 4 – Fórmula estrutural do paracetamol.



Fonte: YANG et al. (2008).

Tabela 5 – Propriedades do paracetamol.

Propriedade	Valor/característica
Fórmula química	C ₈ H ₉ NO ₂
Massa molecular (g mol⁻¹)	151,16
Temperatura de fusão (°C)	168 – 172
Aparência	Pó branco e cristalino
Odor	Inodoro
Acidez: pK_a	9,51
Solubilidade em água (g L⁻¹)	14,28 (a 25°C)

Fonte: Adaptado de MARTINELLO (2005); BORGES et al. (2018).

No Brasil, o paracetamol pode ser comprado sem prescrição médica e, em geral, sua dosagem varia de 325 a 1000 mg para adultos, com no máximo 4000 mg por dia, e dosagem

de 10 mg kg⁻¹ para crianças, com não mais que cinco doses por dia. Após sua ingestão, o paracetamol é metabolizado no fígado, e aproximadamente 58% a 68% é excretado pela urina. A parcela excretada pode contaminar os ambientes aquáticos. Diversos estudos na literatura identificaram o paracetamol em matrizes aquosas, como as presentes nas ETEs e rios, o que pode indicar que os tratamentos convencionais de esgoto não são capazes de remover completamente esse fármaco. (LOPES; MATHEUS, 2014; ROSADO, 2014; ANVISA, 2016)

Pereira (2018) reuniu estudos que detectaram concentrações de µg L⁻¹ de paracetamol em ambientes aquáticos de vários países, como é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentrações de paracetamol detectadas em ambientes aquáticos.

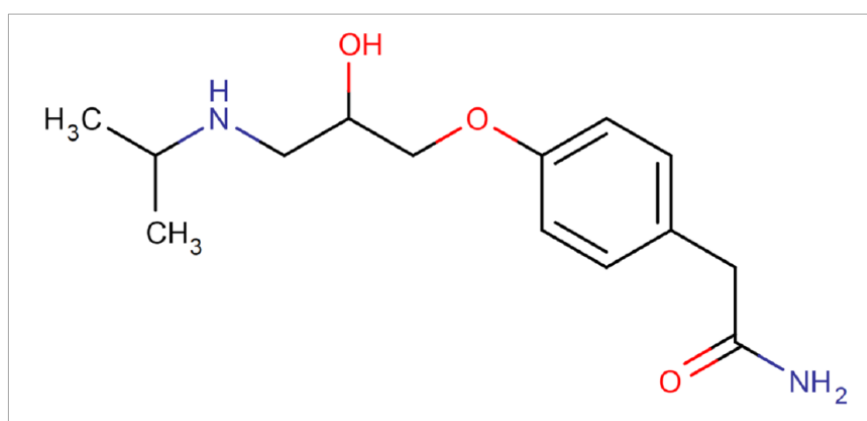
Fármaco / Classe	Concentração máxima (µg L⁻¹)	Matriz / Local
	6,000	ETE / Europa
	10,000	Rios / Estados Unidos
	2,102	ETE / Croácia
	0,0083 – 0,211	Água de abastecimento / Sul da França
	0,108 – 11,300	Água residual / Sul da França
	5,529 – 6,957	Howdon WTW / Inglaterra
	0,220	ETE / Espanha
	0,840	Ribeirão Anhumas / Campinas, Brasil
	0,260	ETE / Novo México, Estados Unidos
	1,826	ETE / Cylfynidd, País de Gales
Paracetamol / Analgésico	0,062 – 0,388	Rio Taff / Reino Unido
	0,610	Rio Sava / Sérvia
	0,085 – 15,700	Rios Sindian, Dahan e Gaoping / Taiwan
	186,500	Efluente hospitalar / Taiwan
	0,013 – 0,280	Rio Atibaia / São Paulo, Brasil
	130 – 2403	Córrego da Onça / Mato Grosso do Sul, Brasil
	130,000	ETE / Mato Grosso do Sul, Brasil
	1,460 – 1,780	Afluente / Espanha
	30,421	Rio Monjolinho / São Carlos, Brasil
	2,566	Água de superfície e subterrânea / Nigéria
	17,000	Estuário Porto de Darwin / Austrália

Fonte: Adaptado de PEREIRA (2018).

2.3.1.1 Atenolol

O atenolol é um betabloqueador adrenérgico, de nome sistemático 2-[4-(2-hidroxi-3-isopropilaminopropoxi)fenil]acetamida, largamente empregado no tratamento da hipertensão, pois sua ação farmacológica dificulta os efeitos da adrenalina, diminuindo a força de contração do coração, reduzindo, dessa forma, a pressão arterial. A fórmula estrutural do atenolol é apresentada na Figura 5. (PIRES, 2009; SILVA, 2015)

Figura 5 – Fórmula estrutural do atenolol.



Fonte: SILVA (2015).

São registradas no Brasil formas de apresentação com doses de 25 mg, 50 mg e 100 mg, que são comercializadas sob prescrição médica como medicamentos de referência genéricos e similares, o fármaco também é disponibilizado aos pacientes do Sistema Único de Saúde. Na Tabela 7 são apresentadas algumas propriedades do atenolol. (PIRES, 2009; ANVISA, 2016; ANDRADE; MORAES, 2018)

Tabela 7 – Propriedades do atenolol.

Propriedade	Valor/característica
Fórmula química	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃
Massa molecular (g mol ⁻¹)	266,34
Temperatura de fusão (°C)	152 – 154
Aparência	Pó branco
Odor	Inodoro
Acidez: pK _a	9,6
Solubilidade em água (g L ⁻¹)	26,5 (a 37°C)

Fonte: PIRES (2009).

O corpo humano não consegue metabolizar completamente esse medicamento, cerca de 41% a 59% da dose consumida não metabolizada é excretada para o ambiente pela urina e pelas fezes. Na literatura há inúmeros estudos reportando a presença de diversos fármacos em concentrações que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, incluindo o atenolol, em efluentes hospitalares, ETEs, águas superficiais, águas subterrâneas e águas potáveis. (MOREIRA, 2018; PRADO, 2018)

No Brasil, Campanha et al. (2014) e Sousa et al. (2014) detectaram a presença do atenolol em águas superficiais, na concentração de $1,182 \text{ ng L}^{-1}$ e na faixa de concentração de $5,83 - 413 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente. Em estudos na literatura, também foram detectadas concentrações desse medicamento em matrizes aquosas em outros países do mundo. A Tabela 8 mostra as matrizes, locais e concentrações de atenolol reportadas na literatura.

Tabela 8 – Concentrações de atenolol detectadas no ambiente.

Fármaco / Classe	Concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz / Local
Atenolol / β-bloqueador	0,177	ETE / Estados Unidos
	0,780	ETE / Portugal
	1,170	Efluente Hospitalar / Portugal
	1,866	ETE / Grécia
	6,600	Efluente Hospitalar / Itália
	0,980	ETE / Itália
	2,440	ETE / Espanha
	3,600	Esgoto / Espanha
	0,510	ETE / Espanha
	1,220	Águas Residuais / Estados Unidos
	41,400	ETE / Índia
	0,070	ETE / Alemanha
	1,093	ETE / Suécia
	8,384	ETE / França
	2,550	ETE / Arábia Saudita
0,304	ETE / Tailândia	
0,255	ETE / Austrália	

Fonte: Adaptado de HARO (2017); SOARES (2019).

A remoção de compostos farmacêuticos presentes em efluentes pode ser feita por diversas técnicas, como adsorção e utilização de processos oxidativos avançados. Haro (2017) analisou e resumiu os estudos encontrados na literatura para eliminação de vários fármacos presentes em efluentes, incluindo o atenolol. Os tratamentos empregados para a remoção de atenolol encontrados foram a adsorção em carvão ativado derivado de biomassa, adsorção em óxido de grafeno e fotocatalise/ozonização, foto-fenton, fotocatalise heterogênea e ozonização. Nos três últimos tratamentos houve degradação completa do fármaco, e as maiores porcentagens de remoção foram obtidas em ensaios com pH alcalino.

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POA são processos baseados na formação de radicais livres, em particular do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um forte oxidante não seletivo com capacidade de mineralizar compostos orgânicos, devido ao seu elevado potencial de redução ($E = +2,80 \text{ V}$) em comparação com oxidantes convencionais, como cloro e dióxido de cloro, sendo somente inferior ao do flúor ($E = +3,03 \text{ V}$). (DEZOTTI, 2008; FLORES, 2008)

Os radicais hidroxila possuem a capacidade de inativar microrganismos e, em especial, de degradar compostos orgânicos recalcitrantes como, por exemplo, antimicrobianos presentes em matrizes aquosas. Os radicais hidroxila são formados a partir de oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3), e a eficiência pode ser aumentada pela combinação com irradiação ultravioleta (UV) ou catalisadores, como o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO). (DEZOTTI, 2008; FLORES, 2008; MELO et al., 2009; SILVA et al., 2014)

Os POA podem ser divididos em sistemas homogêneos, que ocorrem em apenas uma fase, e heterogêneos, que ocorrem em sistema polifásico na presença de catalisadores sólidos. Os sistemas típicos de POA são mostrados na Tabela 9. (FLORES, 2008)

Tabela 9 – Sistemas típicos de POA.

Sistema	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneo	O_3/UV ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; Feixe de Elétrons; Ultrassom (US); $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ultrassom}$; UV/Ultrassom	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; O_3/OH^- ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)
Heterogêneo	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Eletro-Fenton

Fonte: TEIXEIRA; JARDIM (2004).

Por outra classificação, os POA também podem ser divididos em químicos, fotoquímicos, eletroquímicos e sonoquímicos. Os principais são: (ARAÚJO et al., 2016)

- Químicos: processo Fenton.
- Fotoquímicos: O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, foto-Fenton, fotocatalise heterogênea.
- Eletroquímicos: eletro-Fenton, fotoeletro-Fenton, oxidação anódica, sonoeletro-Fenton.
- Sonoquímicos: sono-Fenton, US, O_3/US , H_2O_2/US , fotocatalise/US.

A aplicação dos POA para remoção de micropoluentes presentes em efluentes, águas residuais e água potável têm sido relatada em vários estudos. As vantagens dos POA são muitas, como a de apresentarem forte poder oxidante; serem versáteis e eficientes; potencial para mineralizar totalmente os poluentes e oxidar totalmente as espécies inorgânicas; decompor os reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente; serem ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos (como a desinfecção); possuírem pouca ou nenhuma geração de resíduos sólidos tóxicos; e apresentarem condições operacionais de temperatura e pressão ambiente. (TAKASHINA, 2013; BARROS, 2014; ARAÚJO et al., 2016; SILVA, 2018)

A despeito das vantagens, os POA também apresentam desvantagens, como a possibilidade de formar subprodutos de reação; em alguns casos, podem apresentar grandes tempos de retenção; os custos podem se altos, devido ao consumo de energia; não apresentarem escala adequada disponível para todos os processos; e apresentarem restrições de aplicação em condições de alta concentração de poluentes. (TAKASHINA, 2013)

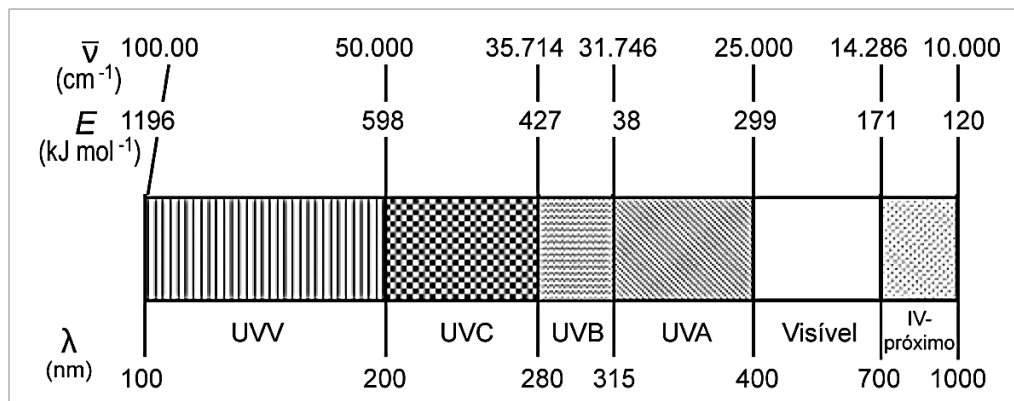
2.4.1 Fotólise Direta com Ultravioleta (UV)

Na fotólise direta a luz é a única fonte utilizada para degradar o poluente. Nesse processo, ocorre a absorção direta da radiação UV pelo composto-alvo, ocasionando a cisão homolítica ou heterolítica do próprio composto. Pela cisão homolítica pode haver a formação de radicais livres, carbocátions e carboânions, e pela cisão heterolítica pode ocorrer a formação de espécies reativas, que promovem reações de degradação em cadeia na própria estrutura. (PAIVA, 2014)

A radiação ultravioleta faz parte do espectro eletromagnético e se situa na faixa de 100 a 400 nm de comprimento de onda, entre a luz visível e os raios-X, essa radiação pode ser

dividida em UV vácuo (100 a 200 nm), UV-C (200 a 280 nm), UV-B (280 a 315 nm) e UV-A (315 a 400 nm). A Figura 6 mostra o espectro da radiação ultravioleta. (RODRIGUES, 2007)

Figura 6 – Espectro eletromagnético da radiação ultravioleta.



Fonte: LOPES (2019).

Existem diversos contaminantes ambientais que possuem grupos ligados a sua estrutura com característica de absorção na região do UV ou do visível, os chamados grupos cromóforos, como os alcanos, cetonas, aldeídos e compostos aromáticos. (BERTOLDI, 2017)

Em comparação com outros processos de POA, a fotólise direta com UV geralmente apresenta uma baixa eficiência. Normalmente, são realizados estudos que combinam a fotólise direta com outros processos, como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, que promovem a geração de radicais hidroxila, que são as espécies oxidantes nesses processos. (TEIXEIRA; JARDIM, 2004)

Amorim (2016) estudou a degradação do fármaco ibuprofeno por fotólise direta UV em reator batelada, analisando a influência de tempo, temperatura e pH no processo. Os estudos concluíram que a condição ótima de degradação foi a de pH 4,00, 28 °C e tempo de tratamento de 120 minutos, em que houve 69,33% de degradação do fármaco contido na amostra. No mesmo reator, Azevedo (2018) avaliou a degradação do paracetamol, variando tempo, volume e área superficial. O maior percentual de degradação obtido em seu estudo foi de 20,03%, com ensaio realizado em 120 minutos e 60 mL de solução em placa de Petri. Além disso, os resultados indicaram uma influência significativa da área superficial, com melhores conversões obtidas nos testes em que a placa de Petri foi utilizada.

Rocha (2018) realizou o estudo da degradação do ibuprofeno e do paracetamol em reator batelada por fotólise direta UV, avaliando a influência dos parâmetros aeração, temperatura e tempo na degradação dos micropoluentes, concluindo que, somente o tempo possuía influência significativa no processo. Nos experimentos, as máximas degradações

obtidas foram de 28,94% e 10,26% para o ibuprofeno e paracetamol, respectivamente. Utilizando o mesmo reator, Martins (2019) estudou a influência da radiação incidida e do pH na degradação da amoxicilina, verificando que a utilização do pH na faixa de ácida, combinado ao uso da radiação UV-A resultou na melhor remoção, de 63,92%.

2.4.2 Processo H₂O₂/UV

O radical hidroxila pode ser gerado a partir de sistemas que envolvem peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e radiação ultravioleta (UV), processo chamado de H₂O₂/UV ou peroxidação fotoassistida. Os usos isolados da irradiação UV e do peróxido de hidrogênio não apresentam elevada eficiência para degradar compostos orgânicos, entretanto, o processo combinado de H₂O₂/UV é muito mais eficiente, pois o potencial de oxidação do radical hidroxila (E = +2,80 V), gerado nesse processo, é mais elevado que o do H₂O₂ (E = +1,78 V), dessa forma, com a combinação, ocorre uma oxidação mais enérgica. (VASCONCELOS; GOMES, 2009; FIOREZE et al., 2014)

O peróxido de hidrogênio é transparente, tem odor característico, não é inflamável e é miscível em água em todas as proporções. Normalmente, é vendido como solução aquosa em concentrações que variam entre 20% e 60% (m/v). (MATTOS et al., 2003)

No processo H₂O₂/UV ocorre a fissão homolítica da molécula de H₂O₂ pela fotólise da irradiação UV, no comprimento de onda de 254 nm, gerando dois radicais •OH. O mecanismo de reação do processo de H₂O₂/UV possui uma reação principal (Equação 2), de quebra do H₂O₂, e outras duas secundárias (Equações 3 e 4), que são indesejáveis, mas podem acontecer paralelamente. (BAYDUM, 2012)



Quando a concentração de peróxido de hidrogênio está acima da sua concentração ótima no sistema, ocorre o que pode ser observado nas Equações 3 e 4, onde o peróxido atua como capturador de radicais •OH. Na Tabela 10 são apresentadas algumas vantagens e desvantagens do uso do processo H₂O₂/UV. (BAYDUM, 2012; FIOREZE et al., 2014)

Tabela 10 – Vantagens e desvantagens do uso do POA de H₂O₂/UV.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Procedimento de operações simples; • Estabilidade térmica; • Geração de dois radicais •OH por molécula de H₂O₂ fotolisada; • Solubilidade do H₂O₂ em água. 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo do processo; • H₂O₂ pode funcionar como “capturador” de radicais hidroxila; • Taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila.

Fonte: FIOREZE et al. (2014).

Após o processo H₂O₂/UV pode não ocorrer o consumo total do peróxido, mas caso seja necessário determinar a concentração em solução ou mesmo eliminar o H₂O₂ remanescente, existem métodos para esses fins. A determinação do H₂O₂ pode ser realizada por métodos de espectrofotometria, quimiluminescência, eletroquímicos, fluorimetria, cromatografia, volumetria e, em certos casos, pelo uso de fibra óptica. (MATTOS et al., 2003)

Nogueira et al. (2005) elaboraram um método espectrofotométrico de determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual de processos de fotodegradação com o H₂O₂. A metodologia é baseada na reação de H₂O₂ com metavanadato de amônio em meio ácido, resultando na formação do cátion de peroxovanádio de cor vermelho-alaranjado. A formação do cátion de peroxovanádio é mostrada na Equação 5:



Em casos em que é necessário remover o H₂O₂ residual, a eliminação pode ser feita pela reação catalítica com a enzima catalase, extraída e purificada a partir do tecido hepático bovino. Uma unidade enzimática decompõe 1 μmol de H₂O₂ a cada minuto de reação. A enzima promove a decomposição do peróxido conforme a Equação 6: (SOUZA, 2011)



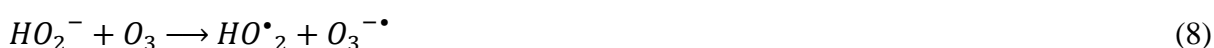
Marmitt et al. (2010) estudaram a aplicação da fotólise direta com UV e do processo H₂O₂/UV na degradação de corantes alimentícios em efluentes, em reator de fluxo laminar ascendente. Os resultados dos ensaios utilizando somente a fotólise direta foram pouco

eficientes na redução da coloração e da matéria orgânica da solução do efluente, a redução máxima obtida foi de 11,6%. A adição do oxidante H_2O_2 ao processo melhorou os resultados da degradação, alcançando um máximo de 96,4%.

A degradação de fármacos por fotólise direta e H_2O_2/UV em reator fotoquímico tubular foi estudada por Katsumata (2014), que degradou atenolol, paracetamol, benzafibrato, diclofenaco e ibuprofeno em solução aquosa, obtendo, respectivamente, 85%, 90%, 94%, 94% e 69% de remoção por fotólise direta e remoção total de todos os fármacos por H_2O_2/UV em tratamento de 120 minutos nas seguintes condições: 5 mg L^{-1} de concentração inicial de fármaco, pH 2,00 e potência da lâmpada de 75 W. A partir dos experimentos, a autora concluiu que pelos dois processos, comparados aos outros fármacos, diclofenaco e benzafibrato degradam mais rapidamente e o atenolol mais lentamente. E que o uso do H_2O_2 com a fotólise aumenta a velocidade de degradação comparado ao uso da fotólise UV isolada. Após o tratamento, foram formados produtos menos tóxicos que os fármacos originais.

2.4.3 Processo O_3/H_2O_2

O H_2O_2 reage com o ozônio somente em sua forma iônica (HO_2^-), em pH superior a 4,00 obtém-se uma significativa taxa de decomposição do peróxido, a Equação 7 representa essa decomposição. (DEZOTTI, 2008)



O mecanismo radicalar que conduz a formação dos radicais OH é mostrado nas Equações 8 e 9. O processo de O_3/H_2O_2 é representado pela reação global da Equação 10. (DEZOTTI, 2008)



2.4.4 Processo Fenton: Fe^{2+}/H_2O_2

Consiste na reação entre sais de Fe^{2+} com H_2O_2 , promovendo a formação de grande quantidade de radicais hidroxila, conforme a Equação 11. (NAVES, 2009)



A alteração do pH afeta diretamente o processo, pois, valores de pH acima de 6,00 promovem à precipitação dos íons de ferro na forma de hidróxidos. Em valores de pH abaixo de 2,00 o peróxido de hidrogênio é protonado ($H_3O_2^+$), se tornando mais estável, o que reduz a reatividade com os íons de Fe^{2+} . (NAVES, 2009)

2.4.5 Processo Foto-Fenton: $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$

A combinação de peróxido de hidrogênio, radiação UV-Visível com íons oxalato de Fe^{3+} ou íons Fe^{2+} resulta no processo foto-Fenton, que comparado ao processo Fenton convencional, produz radicais hidroxila em quantidades superiores, e em consequência disso, as taxas de degradação de poluentes são mais elevadas. Nesse processo, ocorrem as reações representadas pelas Equações 12, 13, 14 e 15: (DEZOTTI, 2008; TAKASHINA, 2013)



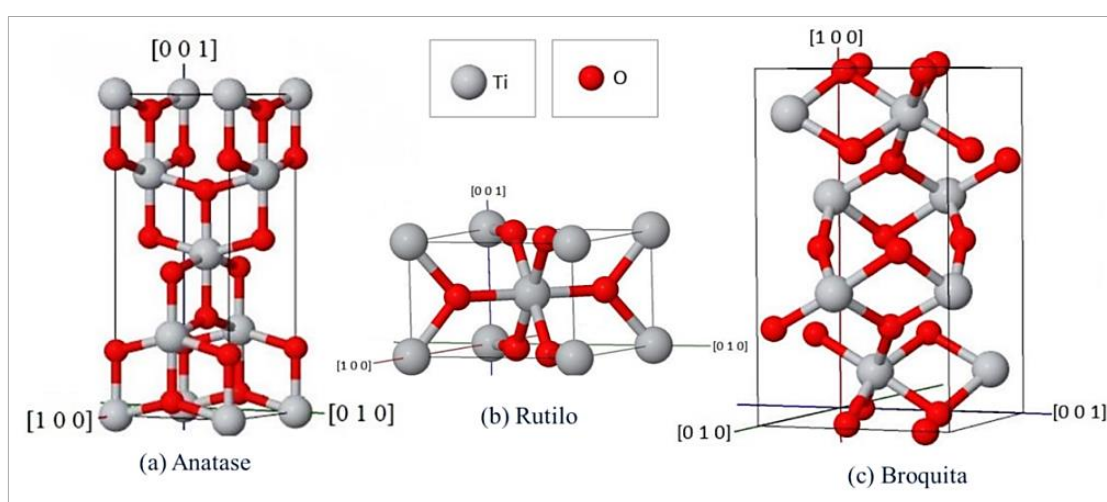
Há um aumento na mineralização devido à fotólise do H_2O_2 (Equações 12 e 13), à regeneração do Fe^{2+} na fotólise dos hidróxidos de Fe^{3+} no meio reacional (Equação 14), e por reações fotoquímicas dos complexos formados com o Fe^{3+} e substratos orgânicos ou intermediários da degradação (Equação 15). (DEZOTTI, 2008)

2.4.6 Fotocatálise Heterogênea com TiO_2

Na fotocatálise heterogênea com o semicondutor TiO_2 (processo UV/ TiO_2) ocorre a incidência da radiação UV sobre a superfície das partículas do semicondutor, levando à formação de pares elétron-lacuna, que se recombinam entre si ou reagem diretamente com diferentes espécies. O par elétron-lacuna é reativo, podendo reagir com moléculas de água, resultando na formação de radicais hidroxila, os quais reagem de maneira não seletiva com moléculas presentes em solução, inclusive microcontaminantes, degradando-os. (BARROS, 2014; FIOREZE et al., 2014)

O semicondutor TiO_2 é encontrado na natureza em três estruturas cristalinas principais: anatase, rutilo e broquita, das quais a anatase apresenta melhores propriedades semicondutoras. A forma rutilo é estável e as formas anatase e broquita são metaestáveis em todas as temperaturas. A forma comercial do dióxido de titânio é chamada de Degussa P-25, composta por cerca de 75% de anatase e 25% de rutilo. Na Figura 7 são apresentadas as três formas cristalinas do TiO_2 e na Tabela 11 estão reunidas algumas das propriedades cristalográficas e físicas das três principais fases do TiO_2 . (NETO, 2006; FARIA, 2011)

Figura 7 – Estruturas cristalinas do TiO_2 : anatase, rutilo e broquita.



Fonte: Adaptado de SILVA (2012).

Tabela 11 – Propriedades cristalográficas e físicas da anatase, rutilo e broquita do TiO_2 .

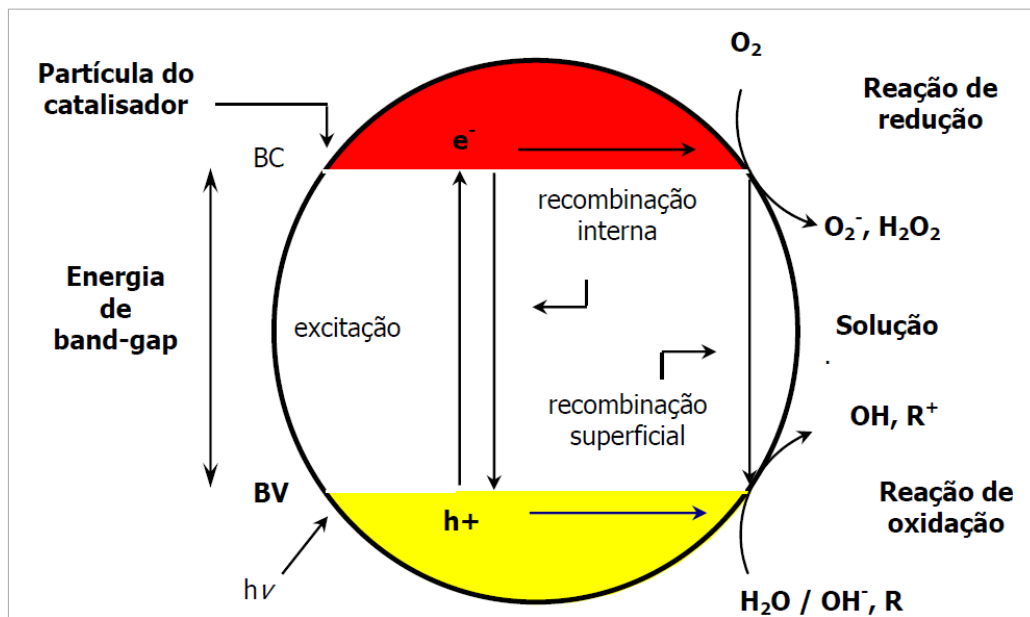
Propriedade	Anatase	Rutilo	Broquita
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
	$a = 3,7842(13)$	$a = 4,5941(1)$	$a = 9,18(1)$
Parâmetros de rede (Å)	–	–	$b = 5,43(1)$
	$c = 9,5146(15)$	$c = 2,9593(1)$	$c = 5,164(4)$
Volume da célula unitária (nm^3)	$136,25 \times 10^{-3}$	$62,07 \times 10^{-3}$	$257,38 \times 10^{-3}$
Dureza de Mohls	5,5 – 6,0	6,5 – 7,0	5,5 – 6,0
Densidade (g cm^{-3})	3,8 – 3,9	4,2 – 4,3	3,9 – 4,1
Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Transforma em rutilo	1830 – 1850	Transforma em rutilo

Fonte: Adaptado de SILVA (2012); CONSTANTINO (2019).

Além do dióxido de titânio, há outros diversos óxidos semicondutores, tais como óxido de zinco (ZnO), óxido de alumínio (Al₂O₃), óxido férrico (Fe₂O₃) e sílica (SiO₂). Porém, o TiO₂ é o catalisador mais empregado em fotocatalise, sendo considerado o melhor entre os óxidos semicondutores para aplicação em fotocatalise heterogênea, em virtude de suas vantagens, como elevado rendimento fotocatalítico, resistência a fotocorrosão, atoxidade, insolubilidade em água e custo relativamente baixo. (FRANÇA, 2011; HRYSYK, 2018)

O TiO₂ pode ser utilizado de diversas formas no processo de fotocatalise heterogênea, como disperso na solução aquosa (em suspensão), imobilizado em um suporte adequado ou ainda num leito fluidizado. O mecanismo para a fotoativação de um semicondutor é mostrado na Figura 8. (SALEIRO et al., 2010)

Figura 8 – Mecanismo de fotoativação de um semicondutor.



Fonte: TEIXEIRA; JARDIM (2004).

No processo de fotocatalise heterogênea com TiO₂, o semicondutor possui uma banda de valência, onde não há movimento livre de elétrons e uma banda de condução, com liberdade para os elétrons. Existe uma diferença de energia entre essas bandas, que é chamada de *band-gap*. Ao ser irradiado com fótons de energia maior do que a energia de *band-gap*, o elétron do semicondutor é transferido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna (e^-_{BC} / h^+_{BV}), conforme a Equação 16: (TEIXEIRA; JARDIM, 2004)



O par e^-_{BC}/h^+_{BV} pode se recombinar internamente ou se deslocar para a superfície do semiconductor, onde pode se recombinar externamente ou participar de reações redox. As lacunas (h^+_{BV}), que possuem alto poder oxidante, absorvem H_2O e OH^- , gerando o radical hidroxila, como mostram as Equações 17 e 18: (FRANÇA, 2011; NASCIMENTO et al., 2017)



Os elétrons da banda de condução (e^-_{BC}) são bons redutores. A presença de oxigênio favorece o processo de fotocatalise heterogênea, pois o oxigênio aprisiona o e^-_{BC} como íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), como mostra a Equação 19, impedindo que ocorra o processo de recombinação elétron-lacuna, o que leva a uma série de reações, com formação (Equações 20, 21, 22 e 23) e quebra de H_2O_2 (Equações 24 e 25). (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; FRANÇA, 2011; NASCIMENTO et al., 2017)



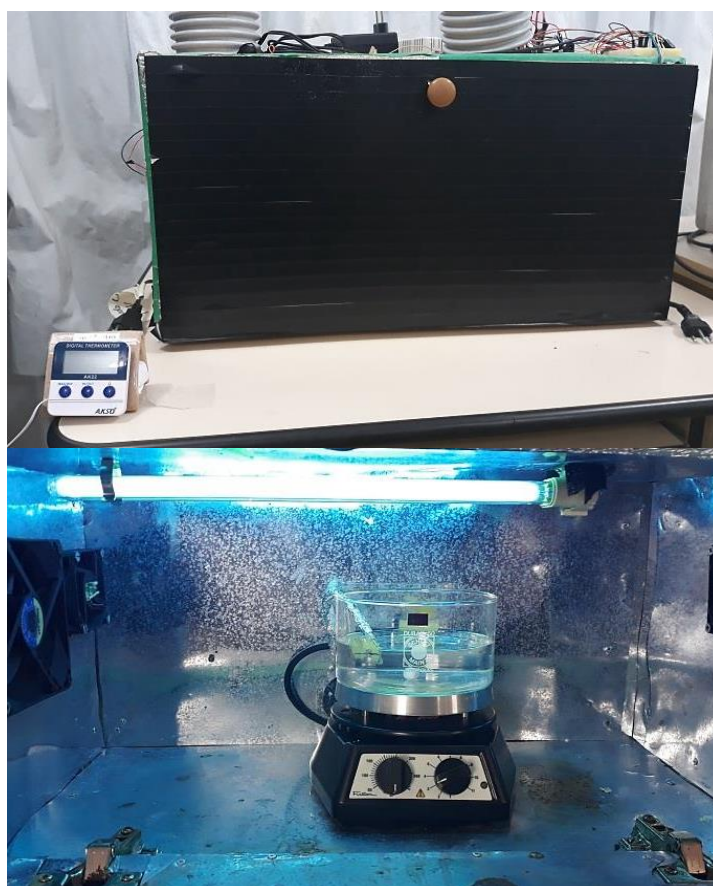
A eficiência da reação fotocatalítica pode ser influenciada por fatores como a área específica, forma do catalisador, intensidade da radiação, comprimento de onda da luz irradiante, a quantidade de oxigênio dissolvido, presença de íons, a adição de aceptores ou doadores de elétrons, modelo do reator, temperatura da amostra, concentração do poluente, pH da solução e modo de uso e quantidade do catalisador. (BANDEIRA, 2016)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REATOR BATELADA DE POA

Os experimentos foram realizados no reator batelada de POA do Laboratório de Engenharia Química da Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas (EST / UEA). O reator foi projetado por Amorim (2016), tendo a forma de um paralelepípedo, é feito em madeira, e possui uma tampa. É internamente revestido por placas metálicas galvanizadas de zinco e alumínio. Suas dimensões são: 27,4 cm (altura) \times 54,8 cm (largura) \times 20,0 cm (profundidade). A Figura 9 mostra o interior e exterior do reator batelada de POA.

Figura 9 – Exterior e interior do reator batelada de POA.



Fonte: Própria.

O sistema de radiação UV do reator é composto por uma lâmpada de mercúrio ultravioleta da marca Philips do tipo germicida de 36 W (emite radiação UV-C de 254 nm), com dimensões de 410,0 mm de largura e 39,0 mm de diâmetro. (AMORIM, 2016)

3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com o intuito de avaliar a degradação dos fármacos atenolol e paracetamol em reator batelada, foram estudadas as influências das variáveis: H_2O_2 , TiO_2 em suspensão e tempo por meio de um planejamento fatorial 2^3 . A Tabela 12 apresenta os fatores e níveis que foram estudados nos experimentos para ambos os fármacos.

Tabela 12 – Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^3 para atenolol e paracetamol.

Variáveis	Limite inferior (-)	Limite superior (+)
H_2O_2	Sem H_2O_2	Com H_2O_2
TiO_2 em suspensão	Sem TiO_2	Com TiO_2
Tempo (min)	60,00	120,00

Fonte: Própria.

A fotólise direta ocorre somente pela irradiação UV na solução a ser tratada no reator, mas, ao ser adicionado o H_2O_2 em solução ocorre a peroxidação fotoassistida (H_2O_2/UV). Além destes, quando há a presença de um semicondutor na solução, como o TiO_2 , em reator de fotólise UV, ocorre a fotocatalise heterogênea.

Os ensaios em matriz real e codificada para atenolol e paracetamol são apresentados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente. Os ensaios com atenolol foram feitos em triplicata, totalizando 24 experimentos. E com o paracetamol, foram feitos ensaios em duplicata, sendo realizados 16 experimentos.

Tabela 13 – Matriz de planejamento fatorial 2^3 real para atenolol e paracetamol.

Ensaio	H_2O_2	TiO_2 em suspensão	Tempo (min)
1	Sem H_2O_2	Sem TiO_2	60,00
2	Com H_2O_2	Sem TiO_2	60,00
3	Sem H_2O_2	Com TiO_2	60,00
4	Com H_2O_2	Com TiO_2	60,00
5	Sem H_2O_2	Sem TiO_2	120,00
6	Com H_2O_2	Sem TiO_2	120,00
7	Sem H_2O_2	Com TiO_2	120,00
8	Com H_2O_2	Com TiO_2	120,00

Fonte: Própria.

Tabela 14 – Matriz de planejamento fatorial 2^3 codificada para atenolol e paracetamol.

Ensaio	H ₂ O ₂	TiO ₂ em suspensão	Tempo (min)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Fonte: Própria.

Os parâmetros fixos durante os experimentos foram a agitação (180 rpm), a potência da lâmpada (36 W) e a concentração inicial (25 mg L⁻¹ para o atenolol e 15 mg L⁻¹ para o paracetamol).

3.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES

3.3.1 Solução Estoque de Atenolol Comercial

Inicialmente, pesou-se 30 comprimidos de atenolol comercial de 100 mg (marca Medley) para obtenção da massa média e, posteriormente, os comprimidos foram macerados com almofariz e pistilo até a obtenção de um pó fino, que foi armazenado em frasco âmbar em local protegido da luz. Em seguida, foi pesado 0,4124 g \pm 0,0001 g do pó fino em balança analítica, e diluído em balão volumétrico de 1 L com água destilada para a obtenção de uma solução de 100 mg L⁻¹ de atenolol, o balão foi levado por 3 horas ao ultrassom da marca Unique na frequência de 40 kHz para dissolução do fármaco, depois, a solução foi armazenada em frasco âmbar de 1 L, identificado com nome, marca, apresentação, data de compra e data de validade do fármaco.

Foram preparados 5 L de solução estoque de atenolol de 100 mg L⁻¹, necessários para o preparo das soluções da curva analítica e para as amostras dos experimentos no reator batelada.

3.3.2 Solução Estoque de Paracetamol Comercial

Pesou-se 20 comprimidos de paracetamol comercial de 750 mg (marca EMS) para obtenção da massa média e, depois, macerou-se os comprimidos com almofariz e pistilo até a obtenção de um pó fino, que foi armazenado em frasco âmbar e protegido da luz. Então, foi feita a pesagem de $0,0166 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ do pó em balança analítica, e diluído em balão volumétrico de 1 L com água destilada para a obtenção de uma solução de 15 mg L^{-1} de paracetamol, sendo levado por 45 min ao ultrassom da marca Unique na frequência de 40 kHz para dissolução do fármaco, em seguida, a solução foi armazenada em frasco âmbar identificado de 1 L. Foram preparados 9 L de solução estoque de paracetamol de 15 mg L^{-1} , suficientes para o preparo das soluções da curva analítica e experimentos no reator.

3.3.3 Soluções para a Curva Analítica de Atenolol e Paracetamol Comercial

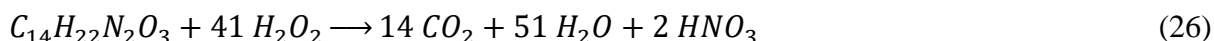
As soluções para a obtenção da curva analítica de atenolol comercial foram preparadas a partir da solução estoque de 100 mg L^{-1} . Da solução estoque, foram realizadas 10 diluições, retirando-se com o auxílio de uma pipeta graduada quantidades de 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0; 22,5 e 25,0 mL, que foram avolumadas com água destilada em balões de 25 mL, para a obtenção de soluções de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0; 70,0; 80,0; 90,0 e $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ de atenolol.

De forma semelhante, as soluções para a curva analítica de paracetamol comercial foram preparadas a partir da solução estoque de 15 mg L^{-1} . Realizou-se 5 diluições, retirando-se quantidades de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 mL, avolumadas com água destilada em balões volumétricos de 50 mL, para a obtenção de soluções de 3,0; 6,0; 9,0; 12,0 e $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ de paracetamol.

Todos os balões foram identificados e armazenados para posterior análise em espectrofotômetro UV-Visível.

3.3.4 Solução de Peróxido de Hidrogênio

As quantidades de solução de H_2O_2 necessárias para os experimentos de peroxidação fotoassistida foram estimadas com base nas estequiometrias das reações dos fármacos atenolol (Equação 26) e paracetamol (Equação 27) com o peróxido de hidrogênio. (KATSUMATA, 2014)



A massa molecular do atenolol é de 266,34 g mol⁻¹, a do paracetamol é de 151,16 g mol⁻¹ e a do peróxido de hidrogênio é de 34,01 g mol⁻¹. Com base na estequiometria e considerando a densidade do H₂O₂ de 1,45 g cm⁻³, foram determinadas as quantidades de H₂O₂ necessárias para a total degradação das amostras.

Para os ensaios com atenolol e paracetamol foram utilizados, respectivamente, 0,16 mL e 0,1 mL de H₂O₂ 29 % (v/v) (marca Synth). A medição foi feita com o auxílio de uma pipeta graduada de 1 mL.

3.4 CONSTRUÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS

Para a construção das curvas analíticas de atenolol e paracetamol comercial, primeiramente, foram realizadas análises espectrofotométricas, utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 e cubetas quartzo com caminho óptico de 1 cm e resolução de 1 nm.

A princípio, para o atenolol, fez-se uma varredura entre 190 e 400 nm na solução de concentração de 20 mg L⁻¹ de atenolol, para a obtenção do comprimento de onda de absorvância máxima, que foi de 295 nm, indicado pelo software UV Probe, utilizado em conjunto com o equipamento. Em seguida, procedeu-se com as leituras das absorvâncias das soluções preparadas para a curva analítica de atenolol (item 3.3.3) no comprimento de onda de 295 nm. Em cada leitura, retirou-se 3 mL de cada solução, inserindo-a na cubeta. Ademais, foi utilizada a água destilada como solução branco.

Para o paracetamol, fez-se somente a leitura das absorvâncias das soluções preparadas para a curva analítica de paracetamol comercial (item 3.3.3) no comprimento de onda de 243 nm, onde há absorvância máxima do fármaco de acordo com a literatura. Como solução branco, foi utilizada a água destilada. Nas leituras das soluções de paracetamol, retirou-se 3 mL de cada solução, inserindo-a na cubeta de quartzo.

Com os dados registrados de cada fármaco, plotou-se e um gráfico de Absorvância x Concentração utilizando o software Origin, e em seguida foi feita a regressão linear, por meio da qual obteve-se a equação que descreve a correlação da absorvância em função da concentração de fármaco.

3.5 TiO₂ EM SUSPENSÃO

Nos experimentos com fotocatalise heterogênea (ensaios 3, 4, 7 e 8) para ambos os fármacos, foram utilizados 10 mg de TiO₂ (marca Dinâmica Química), pesados em balança analítica calibrada e adicionados à solução imediatamente antes do béquer contendo-a ser colocado no reator.

3.6 ENSAIOS NO REATOR BATELADA DE POA

Os ensaios foram realizados no reator batelada de POA do Laboratório de Engenharia Química da EST/UEA, nas condições do planejamento experimental 2³ explicitadas anteriormente.

O volume de amostra utilizado no reator para a avaliação da degradação foi de 480 mL, colocado em um béquer plano de vidro boro-silicato de 1 L (com 13,7 cm de diâmetro). Foi utilizado um agitador magnético (marca Fisatom) para manter a agitação em 180 rpm e um termômetro com sensor de temperatura interno e externo (marca Akso), com 2 m de fio. A parte do fio do termômetro que estava dentro do reator foi coberta com papel alumínio, para evitar danos ao aparelho. Também foi feito o registro do pH das amostras antes e após os experimentos no reator, com o medidor de pH da marca Novatecnica. A Figura 10 mostra a configuração do sistema dentro do reator para todos os experimentos.

Figura 10 – Configuração interna do reator para os ensaios.



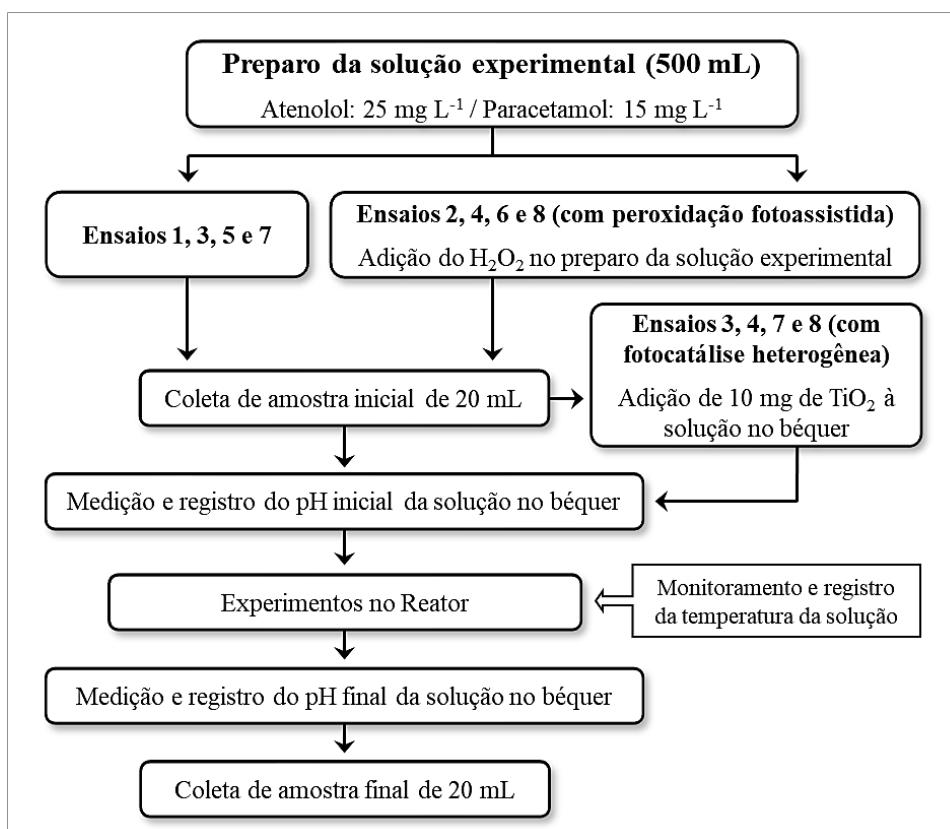
Fonte: Própria.

Antes de cada ensaio com atenolol, preparava-se 500 mL de solução experimental de 25 mg L⁻¹ de atenolol em balão volumétrico de 500 mL, a partir da solução estoque de 100 mg L⁻¹. Nos ensaios com paracetamol, avolumava-se a solução estoque de 15 mg L⁻¹ em

balão volumétrico de 500 mL. Nos experimentos com peroxidação fotoassistida, o H_2O_2 era inserido e avolumado no balão volumétrico de 500 mL, preparado juntamente com a solução experimental. Nos ensaios com fotocatalise heterogênea, adicionava-se 10 mg de TiO_2 apenas após a retirada de 20 mL da amostra inicial.

Em todos os ensaios seguia-se o seguinte procedimento: a solução experimental de 500 mL era inserida no béquer de 1 L. Então, com o auxílio de uma pipeta graduada, retirava-se 20 mL da amostra inicial, que era armazenada em frasco âmbar identificado, vedada com plástico filme e coberta com papel alumínio. Em seguida, fazia-se a medição e o registro do pH inicial da solução no béquer. Depois, o béquer com a solução era levado ao reator e o agitador e a lâmpada eram ligados, pelo tempo especificado no planejamento experimental. O reator permanecia fechado até o final do ensaio. Registrava-se a temperatura da solução no início do experimento e a cada 10 minutos, até o fim do experimento. Ao término do experimento, era feita a medição e registro do pH da solução e a retirada de 20 mL da amostra final, que era armazenada em frasco âmbar identificado, vedada com plástico filme e coberta com papel alumínio. Os procedimentos realizados para os ensaios no reator podem ser visualizados resumidamente no fluxograma da Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma dos ensaios no reator batelada de POA.



Fonte: Própria.

Ao final, foram obtidos 48 frascos com as amostras dos ensaios com atenolol e 32 frascos com as amostras de paracetamol. Todas as amostras coletadas foram armazenadas em temperatura ambiente.

3.7 MÉTODO ANALÍTICO: ESPECTROFOTOMETRIA UV-VISÍVEL

As amostras iniciais e finais coletadas foram analisadas em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. As leituras das absorbâncias das soluções de atenolol foram feitas no comprimento de onda de 295 nm, obtido previamente na varredura (item 3.4). Para o paracetamol, as leituras ocorreram a 243 nm. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm e resolução de 1 nm.

As soluções branco utilizadas foram a água destilada (para análise das amostras com ausência de H_2O_2) e solução de H_2O_2 em água destilada, preparada da mesma forma utilizada nos ensaios, mas sem a presença do fármaco (para análise das amostras com presença de H_2O_2).

3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A tabela de estimativas de efeitos, o diagrama de Pareto e os gráficos de superfície de resposta e de contorno foram elaborados com o auxílio do software Statistica 10.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL POR POA

4.1.1 Curva Analítica do Paracetamol

As análises espectrofotométricas das soluções da curva analítica do paracetamol, no comprimento de 243 nm, forneceram os resultados indicados na Tabela 15, que mostra as leituras de absorvância do paracetamol em diferentes concentrações.

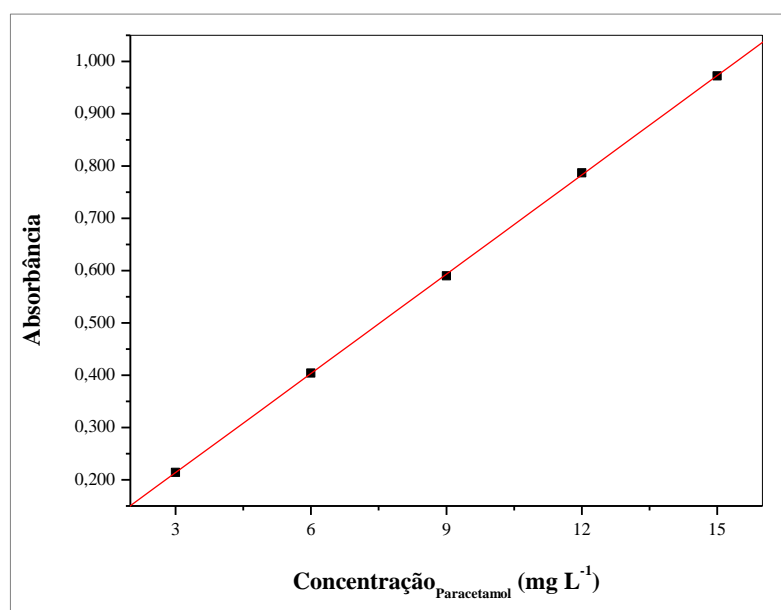
Tabela 15 – Absorbâncias das soluções de paracetamol em diferentes concentrações.

Concentração (mg L ⁻¹)	3	6	9	12	15
Absorbância	0,214	0,404	0,590	0,787	0,972

Fonte: Própria.

A Figura 12 mostra a Curva Analítica do Paracetamol construída via regressão linear, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,99996$, quanto mais próximo de 1,0 for o valor desse parâmetro menor é a dispersão dos pontos experimentais e conseqüentemente, menor será a incerteza na estimativa dos coeficientes da equação. A Equação 28 correlaciona a absorvância e a concentração de paracetamol.

Figura 12 – Curva Analítica do Paracetamol em 243 nm.



Fonte: Própria.

$$Abs_{Paracetamol} = 0,0633 \times [Paracetamol] - 0,0237 \quad (28)$$

Onde:

$Abs_{Paracetamol}$ = Absorbância da amostra de paracetamol;

$[Paracetamol]$ = Concentração da amostra de paracetamol (mg L^{-1}).

4.1.2 Resultados Obtidos nos Ensaios com Paracetamol

Foram realizadas as análises das absorbâncias das amostras de paracetamol em espectrofotômetro, e utilizando a Equação 28 (item 4.1.1) obteve-se as concentrações iniciais e finais do fármaco em solução. Com as concentrações definidas, a degradação percentual do paracetamol nos ensaios de POA foi determinada pela Equação 29 (SCHMAL, 2010).

$$X = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \times 100 \quad (29)$$

Onde:

X = Degradação (%);

C_{A_0} = Concentração inicial do fármaco em solução (mg L^{-1});

C_A = Concentração final do fármaco em solução (mg L^{-1}).

A Tabela 16 mostra os resultados obtidos por meio das Equações 28 e 29, que são as concentrações iniciais e finais de paracetamol e a porcentagem de degradação do fármaco após o tratamento com POA em cada ensaio, segundo o planejamento experimental exposto no item 3.2.

Houve degradação do paracetamol em todos os ensaios, sendo a menor no ensaio 1 (7,65%), que foi realizado em 60 minutos, com ausência de H_2O_2 e de TiO_2 em suspensão. No ensaio 8 obteve-se a maior degradação, de 96,31%, sendo feito em 120 minutos e com a presença de TiO_2 em suspensão e de H_2O_2 . Nos ensaios sem adição de H_2O_2 com e sem a presença de TiO_2 (ensaios 1, 3, 5 e 7) os percentuais de degradação obtidos foram muito inferiores aos obtidos nos ensaios com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Tabela 16 – Degradação das amostras de paracetamol após o tratamento com POA.

Ensaio	Absorbância Inicial	Concentração Inicial (mg L⁻¹)	Absorbância Final	Concentração Final (mg L⁻¹)	Degradação (%)
1	0,952	14,657	0,881	13,536	7,65
2	0,920	14,160	0,101	1,221	91,38
3	0,924	14,215	0,854	13,109	7,78
4	0,938	14,444	0,098	1,174	91,87
5	0,936	14,412	0,810	12,414	13,87
6	0,905	13,915	0,079	0,874	93,72
7	0,970	14,949	0,850	13,054	12,68
8	0,954	14,689	0,058	0,542	96,31

Fonte: Própria.

Na Tabela 17 são relacionados os efeitos das variáveis de entrada: H₂O₂, TiO₂ em suspensão e tempo de tratamento na degradação do fármaco, e dados sobre os níveis de confiança. O modelo adotado para a análise estatística do paracetamol possui R = 0,99989, quanto mais próximo de 1,0 mais confiáveis são os resultados.

Tabela 17 – Efeitos das variáveis de entrada na degradação do paracetamol por POA.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t	p	Limite Inferior (95%)	Limite Superior (95%)
Média Global	51,90750	0,427500	121,4211	0,005243	46,4756	57,33940
H ₂ O ₂	82,82500	0,855000	96,8713	0,006572	71,9612	93,68881
TiO ₂	0,50500	0,855000	0,5906	0,660356	-10,3588	11,36881
Tempo	4,47500	0,855000	5,2339	0,120185	-6,3888	15,33881
H ₂ O ₂ *Tempo	1,03500	0,855000	1,2105	0,439552	-9,8288	11,89881
H ₂ O ₂ *TiO ₂	-1,08500	0,855000	-1,2690	0,424875	-11,9488	9,77881
TiO ₂ *Tempo	0,19500	0,855000	0,2281	0,857248	-10,6688	11,05881

Fonte: Própria.

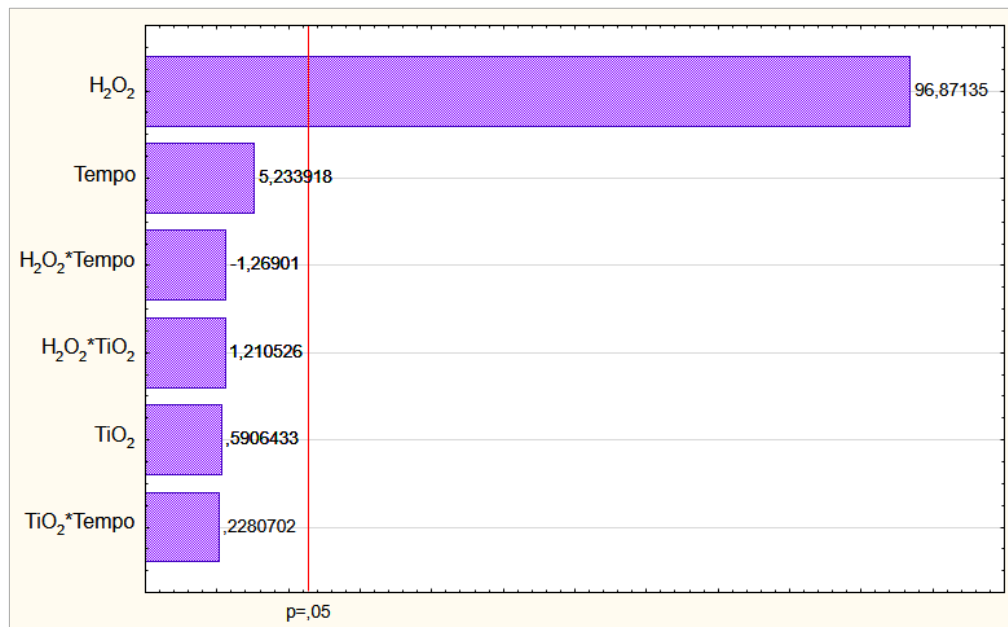
O valor-t é utilizado para calcular o valor-p, para testar se o coeficiente é significativamente diferente de zero. Pode-se usar um valor-t para determinar se a hipótese nula deve ser rejeitada. Entretanto, utiliza-se mais frequentemente o valor-p, pois, para este, o limite para rejeitar a hipótese nula não depende dos graus de liberdade. Por meio do

parâmetro “p” é possível analisar a significância dos fatores envolvidos no processo de degradação do paracetamol.

O valor-p refere-se ao erro envolvido ao se considerar como hipótese verdadeira a hipótese alternativa de que determinado fator causa efeito na degradação. Para um nível de confiança de 95%, o valor-p estatisticamente aceitável é de 0,05, o que significa que, para esse valor há 5% de chance de que a hipótese nula seja verdadeira, ou seja, há 5% de chance de que o fator não cause de fato efeitos na degradação. Dessa forma, para que uma variável possa ser considerada significativa, para um nível de confiança de 95%, é necessário que o seu valor-p seja igual ou inferior a 0,05. Portanto, verifica-se que o erro envolvido ao considerar as variáveis TiO_2 e tempo significativas é superior ao aceitável, cerca de 66% e 12% respectivamente, e que somente o H_2O_2 (valor-p = 0,006572) é significativo para o processo.

Com o objetivo de tornar a visualização dos efeitos mais clara, construiu-se o diagrama de Pareto para a degradação do paracetamol, mostrado na Figura 13, no qual estão relacionadas todas as variáveis estudadas e suas interações entre si.

Figura 13 – Diagrama de Pareto para a degradação do paracetamol.



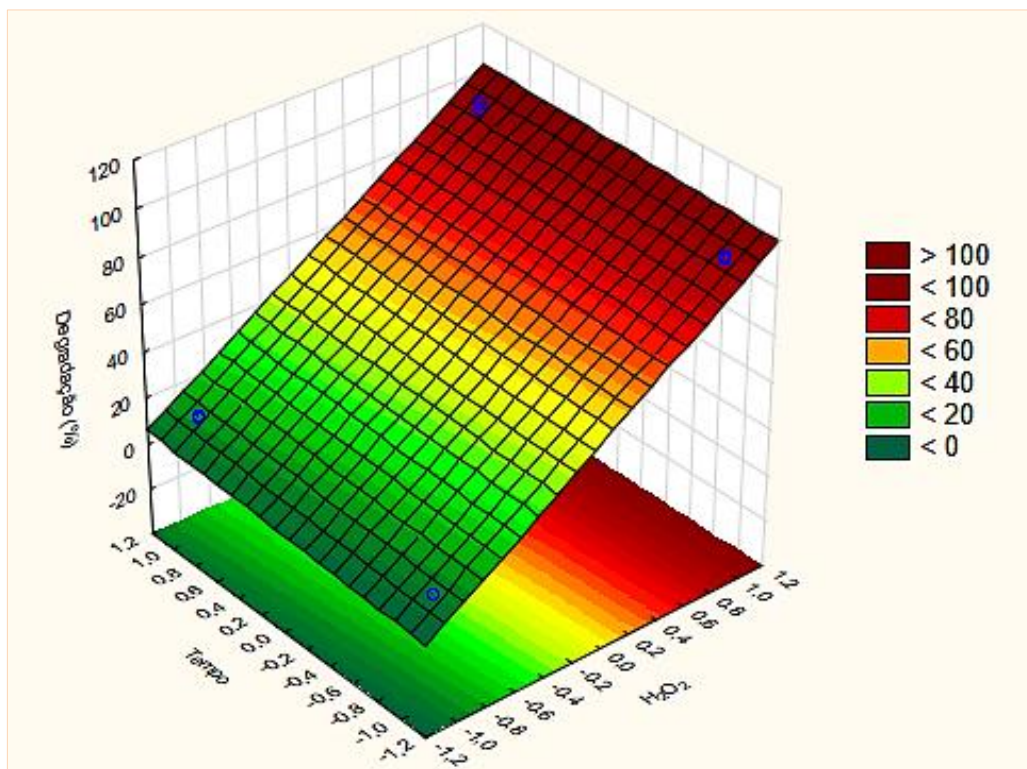
Fonte: Própria.

No diagrama, pode-se verificar que somente a variável H_2O_2 foi significativa na degradação, além de ser a de maior efeito, para um nível de confiança de 95%. As demais variáveis, bem como suas interações, não apresentaram significância aceitável dentro do nível de confiança adotado. Entretanto, como visto anteriormente, considerando que o erro

envolvido ao se considerar o tempo como significativo não é tão discrepante comparado aos outros fatores, não se pode descartar totalmente a possibilidade de ele ter causado de fato efeitos positivos na degradação, como é possível observar pelo diagrama.

Para entender melhor como as variáveis de entrada e suas interações influenciam a resposta do sistema, e levando-se em conta que somente o H_2O_2 , em maior grau, e o tempo, em menor grau, ao mudarem do nível inferior para o superior, mostraram efeitos relevantes no processo de degradação, elaborou-se o gráfico de superfície de resposta (Figura 14), que mostra, em um intervalo de confiança de 95%, o comportamento da degradação ao se alterarem os níveis dos fatores tempo e H_2O_2 .

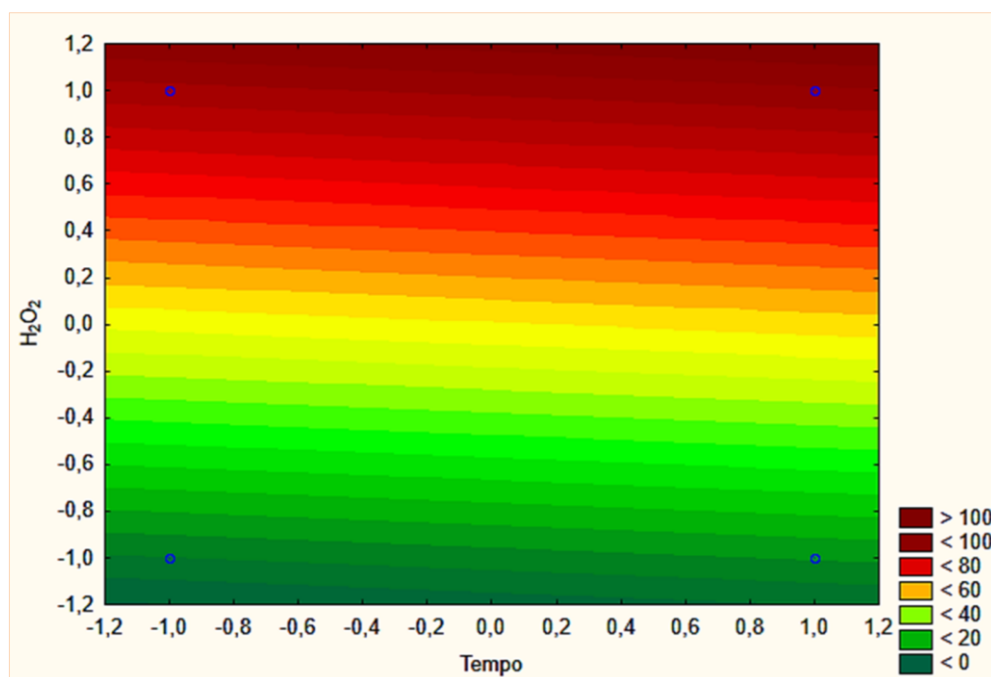
Figura 14 – Gráfico de superfície de resposta para a degradação do paracetamol.



Fonte: Própria.

De acordo com o gráfico, a degradação aumenta consideravelmente com a adição do H_2O_2 , como já visto pelo diagrama de Pareto e pela tabela de estimativa de efeitos, mas não fica clara a influência do aumento do tempo de 60 minutos (“-1,0” no gráfico) para 120 minutos (“1,0” no gráfico), à vista disso, elaborou-se o gráfico de contorno para tempo e H_2O_2 , como mostra a Figura 15. Pode-se observar, pelo aumento gradual da região em vermelho do gráfico de contorno do ponto “-1,0” ao “1,0” do eixo do tempo, que há um aumento discreto na degradação ao se adotar o tempo de 120 minutos.

Figura 15 – Gráfico de contorno para a degradação do paracetamol.



Fonte: Própria.

Além do registro dos dados necessários para determinar a degradação, em todos os ensaios foram anotados os pHs das soluções de paracetamol antes e após o tratamento com POA, as variações de pH encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 – Variação de pH das amostras de paracetamol após o tratamento com POA.

Ensaio	pH Inicial	pH Final	Variação de pH
1	6,08	5,04	- 1,04
2	5,36	3,46	- 1,90
3	5,85	5,74	- 0,11
4	6,15	3,21	- 2,94
5	5,95	5,85	- 0,10
6	5,92	4,14	- 1,78
7	5,53	4,72	- 0,81
8	5,76	3,95	- 1,81

Fonte: Própria.

Em todos os ensaios houve diminuição no pH da amostra após o tratamento com POA, sendo mais acentuada no ensaio 4, em que a variação foi de 2,94, nesse ensaio a solução que possuía um pH de 6,15, próximo ao neutro, adquiriu um pH ácido de 3,21. A menor mudança

de pH ocorreu no ensaio 5, com pH inicial de 5,95 e final de 5,85. É interessante notar que as mudanças mais significativas de pH ocorreram nas soluções que passaram por peroxidação fotoassistida.

A partir dos dados de monitoramento de temperatura, foram elaborados os gráficos de temperatura x tempo do processo de tratamento do paracetamol, que podem ser consultados no APÊNDICE A.

4.1.3 Discussão dos Resultados para o Paracetamol

Em todos os experimentos houve a degradação do paracetamol, entretanto, nos ensaios de fotólise direta o percentual foi menor, mesmo em combinação com TiO_2 em suspensão. Segundo Katsumata (2014), a absorção da radiação UV (254 nm) pelo paracetamol é de $8990 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, considerada elevada, porém, isso não garante alta eficiência na degradação por fotólise direta, pois, de acordo com Rocha (2018), outros fatores também devem ser considerados, como a quantidade de fótons necessária para degradar determinada quantidade de substância (rendimento quântico).

Ainda que a degradação do paracetamol por UV e UV/ TiO_2 tenha sido baixa comparada aos processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$, em comparação com outros trabalhos na literatura, os resultados de degradação obtidos nos ensaios realizados nesse trabalho são superiores. Em seus experimentos, França (2011) não obteve mineralização do paracetamol utilizando a fotólise direta, concluindo pelos resultados que a radiação incidente não foi suficiente para excitar as bandas do fármaco, segundo a autora, o fármaco não absorveu a radiação emitida pela lâmpada, possivelmente devido à conformação do reator, pois a solução e a fonte luminosa não estavam em contato direto, sendo separadas por uma camada de vidro, que atuava como um filtro da radiação emitida.

Nos experimentos realizados nesse trabalho foi utilizado um béquer plano de 1 L e diâmetro de 13,7 cm, com área superficial de $147,41 \text{ cm}^2$, superior a dos béqueres comuns, o que proporcionou à solução maior contato com a radiação UV emitida. Além disso, não havia nenhuma barreira física entre a lâmpada e a solução superficial, havendo, portanto, contato direto entre a solução na superfície do béquer e a radiação emitida. Azevedo (2018), em seus ensaios no mesmo reator, analisando as variáveis tempo de exposição ao UV, volume e área superficial do recipiente reacional, verificou que a área superficial foi o fator mais significativo, o seu aumento promoveu melhores resultados de degradação, o que segundo a cinética favorece a taxa de desenvolvimento das reações, aumentando a degradação.

Os ensaios de peroxidação fotoassistida apresentaram os melhores resultados, com degradação superior a 90% em todos eles. Nos resultados de degradação obtidos inferiu-se notoriamente a influência positiva da adição de H_2O_2 ao processo de degradação por fotólise UV. E por meio das análises estatísticas, confirmou-se a significância dessa variável na degradação para um nível de confiança de 95%.

Os resultados positivos de degradação por processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, obtidos nos experimentos estão em concordância com os resultados da literatura. Napoleão (2011) obteve total remoção de paracetamol pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ realizado em reator fotocatalítico por 2 horas, com solução de 1 mg L^{-1} do fármaco em pH entre 3 e 4. Pelo mesmo processo, Rosado (2014) estudou a degradação do paracetamol em reator fotoquímico anular, obtendo uma degradação de 88% de solução de 1200 ppm em 1 hora de tratamento. Andreozzi et al. (2003) degradaram solução de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ de paracetamol por fotólise direta e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em reator anular (lâmpada UV de 254 nm), e verificaram que a remoção por fotólise foi desprezível comparada à obtida pela peroxidação fotoassistida. Após 4 minutos de tratamento houve degradação de menos de 3% por fotólise e de 40% por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, com concentração de H_2O_2 de $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Nos ensaios com adição de TiO_2 , embora o percentual degradado tenha sido um pouco maior se comparado com os ensaios sem a adição de TiO_2 (com exceção do ensaio 5 comparado ao 7), as análises estatísticas realizadas indicaram que essa variável não foi significativa no processo. A utilização do semicondutor TiO_2 em degradação fotocatalítica do paracetamol foi estudada por Moreira et al. (2018), que concluíram que a adição da substância não melhorou o processo de degradação.

É provável que a quantidade de TiO_2 , de 10 mg, adicionado a 480 mL da solução de 15 mg L^{-1} tenha sido insuficiente para a degradação do paracetamol em solução, pode ser necessário, portanto, encontrar a quantidade ótima de TiO_2 suficiente para promover um aumento na degradação do paracetamol pelo processo de fotocatalise. Zhang et al. (2008) obtiveram 95% de degradação de 1 L de solução de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de paracetamol por fotocatalise heterogênea com TiO_2 (lâmpada com potência de 250 W) utilizando uma carga de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 em suspensão em 100 minutos de tratamento. Percebe-se que a quantidade de TiO_2 utilizada pelos autores foi muito superior e a concentração inicial de paracetamol muito inferior à utilizada nesse trabalho.

De acordo com Lopes (2014), a forma suspensa do TiO_2 tem sido aceita como a de maior eficiência na degradação fotocatalítica, pois aumenta o contato superficial com o contaminante, todavia, deve-se ter cautela ao escolher a quantidade de TiO_2 para um estudo,

pois uma alta concentração de TiO_2 em suspensão pode prejudicar o tratamento, podendo promover a elevação da turbidez, impedindo a chegada do fóton ao reator como um todo.

Em estudos realizados para avaliar o efeito da carga suspensa do TiO_2 na degradação por fotocatalise de solução de 150 mL com 4 μmol paracetamol em reator cilíndrico anular, Yang et al. (2008) verificaram um aumento no percentual de degradação do fármaco com o aumento da carga de TiO_2 até uma concentração de $0,8 \text{ g L}^{-1}$, atingindo-se um platô, não causando mais efeitos na degradação, e em concentrações de TiO_2 acima de $5,0 \text{ g L}^{-1}$, um leve decréscimo nesse percentual. Segundo os autores, cargas mais elevadas de TiO_2 aumentam os locais ativos disponíveis, mas a penetração da luz no sistema de reação diminui, ativando uma menor quantidade de TiO_2 em suspensão.

Houve baixa influência do tempo no aumento da degradação do paracetamol e, ainda assim, não é possível confirmar sua real significância no processo, pois, de acordo com as análises estatísticas, ele não se mostrou significativo a 95% de confiança. Rocha (2018) estudou a degradação do paracetamol por fotólise direta no mesmo reator utilizado nesse trabalho, analisando as variáveis: aeração, temperatura e tempo. O autor verificou que o tempo foi a única variável significativa a 95% de confiança e com efeito relevante para a degradação. Houve um aumento superior a 100% na degradação nos ensaios de 2 horas em comparação aos de 1 hora. Contudo, o maior percentual de degradação obtido em seus experimentos foi de 10,26%. No presente trabalho, os resultados da fotólise direta do paracetamol (7,65% e 13,87%) foram semelhantes aos obtidos por Rocha (2018). Mas, os percentuais de degradação em ambos os estudos foram muito baixos em comparação com os resultados dos ensaios com adição do H_2O_2 obtidos no presente trabalho.

Na Figura 16 é mostrada a solução de paracetamol antes e após o tratamento por POA, pode-se notar a mudança de coloração da solução após o tratamento.

Figura 16 – Solução de paracetamol antes e após o tratamento por POA.



Fonte: Própria.

A mudança de cor na solução após o tratamento por POA também foi observada nos ensaios realizados por Azevedo (2018) e Lopes (2019) após fotólise direta com UV. Não foram encontrados estudos na literatura que reportam ou explicam essa alteração após fotodegradação do paracetamol em condições semelhantes às estudadas no presente trabalho, mas é provável que essa mudança esteja relacionada à formação de subprodutos. A diminuição de pH, observada em todos os ensaios realizados nesse trabalho, e de forma mais acentuada nos ensaios com H_2O_2/UV , também pode corroborar essa possibilidade.

Barros (2014) estudou a degradação do paracetamol pelo processo combinado de $UV/TiO_2/O_3$, com TiO_2 imobilizado em PET (politereftalato de etileno). Em seus ensaios, com radiação incidida por três lâmpadas (90 W), pH inicial da solução de 6,5 e vazão de $6,0 L min^{-1}$, o autor notou o surgimento coloração castanha na solução em concentrações superiores a $7 mg L^{-1}$, e considerou que essa alteração resultava da formação de compostos poliaromáticos solúveis ou insolúveis. Em outros ensaios realizados pelo autor, no mesmo estudo, após o tratamento por $UV/TiO_2/O_3$ e UV/TiO_2 com solução em pH 9,0, houve redução para pH próximo ao 7,0. Essa redução foi associada à formação de ácidos orgânicos fracos.

Em experimentos de fotólise do paracetamol, Moreira et al. (2018) constataram que houve decaimento do pH da solução de paracetamol ao decorrer do tempo de degradação, os autores verificaram que a desprotonação é um dos mecanismos de degradação do paracetamol. Trovó et al. (2012) quantificaram a evolução de ácidos carboxílicos como o acético, propiônico, fórmico e oxálico no estudo da degradação do paracetamol.

Em ensaios de fotocatalise heterogênea com TiO_2 em reator cilíndrico anular, Yang et al. (2008) detectaram a formação de 11 subprodutos de degradação do paracetamol: ácido fórmico, acetamida, ácido oxâmico, ácido glicólico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido malônico, hidroquinona, N(2,4-di-hidroxifenil)-acetamida e N(3,4-di-hidroxifenil)-acetamida.

4.2 DEGRADAÇÃO DO ATENOLOL POR POA

4.2.1 Curva Analítica do Atenolol

As análises das soluções de atenolol foram realizadas em 295 nm, comprimento de absorvância máxima indicado na análise de varredura. Os valores obtidos das absorvâncias das soluções em diferentes concentrações de atenolol são mostrados na Tabela 19.

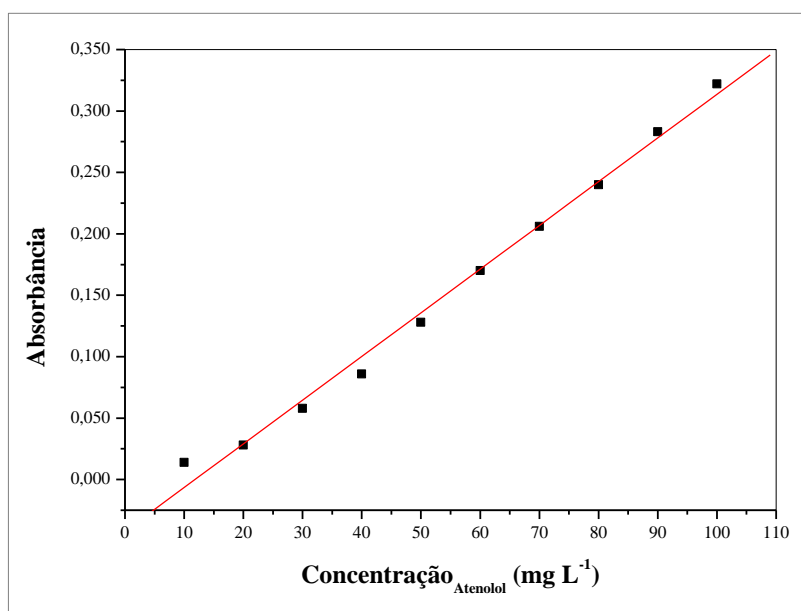
Tabela 19 – Absorbâncias das soluções de atenolol em diferentes concentrações.

Concentração (mg L ⁻¹)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Absorbância	0,014	0,028	0,058	0,086	0,128	0,170	0,206	0,240	0,283	0,322

Fonte: Própria.

Com os dados da Tabela 19, foi gerada a Curva Analítica do Atenolol via regressão linear (Figura 17), com coeficiente de correlação $R^2 = 0,99604$, e obtida a Equação 30 que descreve o comportamento da absorbância em função da concentração de atenolol.

Figura 17 – Curva Analítica do Atenolol em 295 nm.



Fonte: Própria.

$$Abs_{Atenolol} = 0,00356 \times [Atenolol] - 0,04213 \quad (30)$$

Onde:

$Abs_{Atenolol}$ = Absorbância da amostra de atenolol;

$[Atenolol]$ = Concentração da amostra de atenolol (mg L⁻¹).

4.2.2 Resultados Obtidos nos Ensaio com Atenolol

De forma semelhante ao paracetamol, foram feitas as análises de absorbâncias das amostras de atenolol e, por meio da Equação 30 (item 4.2.1), as concentrações iniciais e finais

do fármaco foram obtidas. Utilizando a Equação 29 (item 4.1.2), foi determinada a degradação percentual do paracetamol após o tratamento com POA. Os resultados encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 – Degradação das amostras de atenolol após o tratamento com POA.

Ensaio	Absorbância Inicial	Concentração Inicial (mg L⁻¹)	Absorbância Final	Concentração Final (mg L⁻¹)	Degradação (%)
1	0,035	21,666	0,148	-	-
2	0,044	24,194	0,025	18,950	21,67
3	0,041	23,445	0,144	-	-
4	0,053	26,722	0,013	15,486	42,05
5	0,026	19,231	0,207	-	-
6	0,052	26,441	0,013	15,392	41,79
7	0,039	22,696	0,239	-	-
8	0,050	25,879	0,014	15,767	39,08

Fonte: Própria.

Em todos os ensaios realizados sem presença de H₂O₂ (1, 3, 5 e 7), não foi possível determinar a porcentagem de degradação do atenolol, pois, ao contrário do que se esperava, houve um aumento na absorbância final das amostras.

O percentual degradado foi somente determinando nos ensaios de H₂O₂/UV. Nos experimentos 2, 4, 6 e 8, todos com presença de H₂O₂, houve degradação parcial de atenolol. No ensaio 2, realizado no tempo de 60 minutos, com adição de H₂O₂ e sem TiO₂ em suspensão, ocorreu a menor degradação (21,67%). O percentual de degradação foi similar nos ensaios 4, 6 e 8, sendo maior no ensaio 4, com 42,05% de degradação. O ensaio 4 foi feito em 60 minutos e havia a presença de H₂O₂ e TiO₂ em suspensão.

Como não foram obtidos os resultados completos de degradação em todos os ensaios, de acordo com o planejamento experimental, não foram realizadas as análises estatísticas sobre os efeitos das variáveis estudadas na degradação do atenolol.

Em todos os experimentos, foi registrado o pH de cada solução antes e após o tratamento com POA (pH inicial e final). A partir desses valores foi calculada a variação de pH da solução. Os resultados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Variação de pH das amostras de atenolol após o tratamento com POA.

Ensaio	pH Inicial	pH Final	Variação de pH
1	9,26	8,88	- 0,38
2	9,00	6,16	- 2,84
3	8,95	8,72	- 0,23
4	9,44	6,36	- 3,08
5	9,98	9,01	- 0,97
6	9,64	6,68	- 2,96
7	9,63	7,98	- 1,65
8	9,32	6,29	- 3,03

Fonte: Própria.

Observa-se que em todos os experimentos com peroxidação (ensaios 2, 4, 6 e 8) houve decaimento significativo no pH da amostra após o tratamento no reator, sendo a maior queda no ensaio 8, em que o pH da amostra era de 9,32 e passou para 6,29. A menor mudança de pH ocorreu no ensaio 1, em que o pH da solução era de 9,26 e, após o tratamento, passou a ser de 8,88.

Os registros de temperatura, monitorada em todos os ensaios, foram utilizados para elaborar os gráficos de temperatura x tempo do atenolol presentes no APÊNDICE B.

4.2.3 Discussão dos Resultados para o Atenolol

A eficiência da utilização da fotólise direta na degradação do atenolol não pôde ser avaliada pela metodologia aplicada nesse trabalho. Mas estudos reportados na literatura apontam para a baixa fotodegradação do fármaco com o uso do método de fotólise direta isolado. (RADJENOVICÀ et al., 2008; KATSUMATA, 2014; SALGADO et al., 2013; DONG et al., 2015)

Na Figura 18 é mostrada a solução experimental antes e após um ensaio de fotólise direta de 120 minutos, pode-se observar uma mudança de coloração, para um tom alaranjado, na solução após o tratamento. A alteração na cor da amostra não foi somente observada nesse ensaio em específico, mas em todos os experimentos realizados com atenolol. Na literatura não foram encontrados estudos que explicam a mudança de cor após tratamento por POA de solução com atenolol. Porém, como dito sobre os ensaios com o paracetamol, é possível que

essa alteração tenha ocorrido em consequência da formação de subprodutos, pois, após o tratamento, além da alteração na cor, houve redução do pH das amostras.

Figura 18 – Solução de atenolol antes e após ensaio de fotólise UV.



Fonte: Própria.

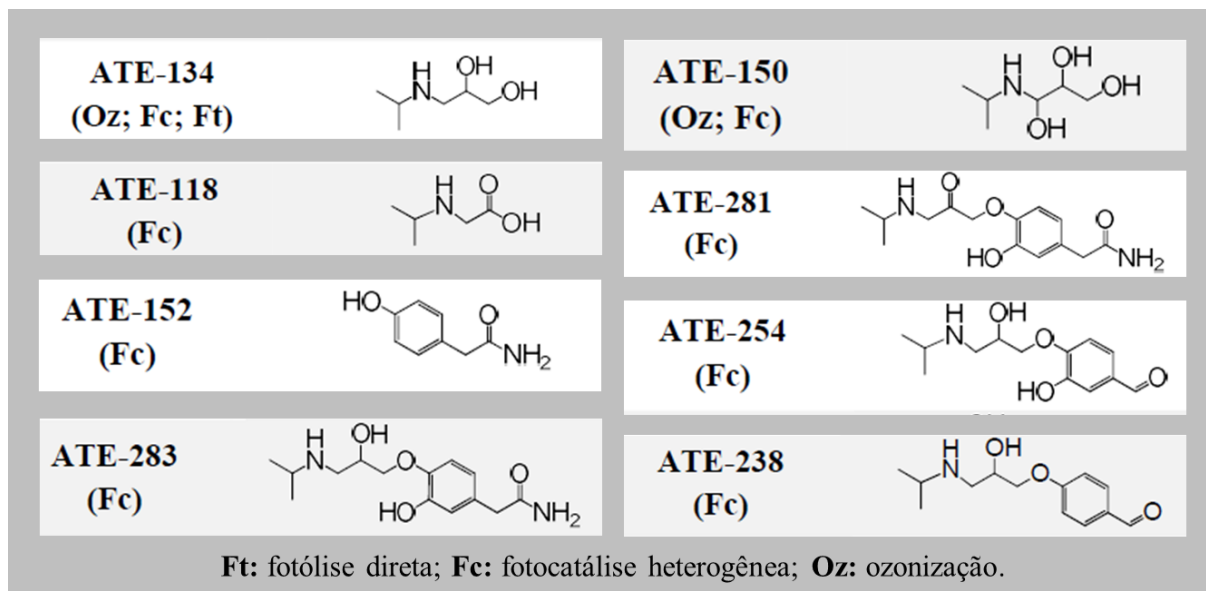
Além dos estudos já citados sobre a mudança de coloração de solução de paracetamol após fotodegradação (item 4.1.3), na literatura também foi verificada a alteração de cor após fotodegradação de outro fármaco, o anti-inflamatório diclofenaco, Keen et al. (2013) e Iovino et al. (2017) estudaram a degradação por fotólise do diclofenaco e verificaram que houve alteração na cor da solução contendo o fármaco após o processo, para um tom amarronzado e alaranjado, respectivamente, identificando que houve a formação do dímero carbazol, um intermediário de cor muito estável. Ademais, Iovino et al. (2017) também verificaram que houve diminuição do pH da solução após o tratamento, que era de 6,6 e passou para 4,1, e consideraram que essa redução do pH estava associada à formação do carbazol.

Houve aumento da absorbância em todos os ensaios com ausência de H_2O_2 . Esse aumento pode ser explicado pela formação de um ou mais subprodutos, gerados no processo de fotólise do fármaco, tendo ocorrido as leituras das absorbâncias do subproduto no mesmo comprimento de onda do atenolol. Para identificar e quantificar as substâncias formadas no processo seria necessária a utilização de métodos como a espectrometria de massas e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), ou HPLC (do inglês *High Performance Liquid Chromatography*). (SKOOG et al., 2006).

Quaresma (2018) estudou a degradação e a formação de subprodutos formados pela fotólise direta e fotocatalise heterogênea com TiO_2 do atenolol, verificando que a segunda se mostrou mais eficiente na degradação em comparação com a primeira, e que houve a

formação de um subproduto pela fotólise direta e oito pela fotocatalise heterogênea. O autor também identificou as estruturas químicas dos subprodutos do atenolol após os tratamentos, essas estruturas são apresentadas na Figura 19.

Figura 19 – Estruturas químicas de alguns subprodutos do atenolol de tratamento por POA.



Fonte: Adaptado de QUARESMA (2018).

Cabe ressaltar que, em seu estudo, Quaresma (2018) concluiu que dependendo do tratamento e condições empregadas a transformação do atenolol segue rotas distintas. Dessa forma, não se pode afirmar que nos tratamentos realizados nesse trabalho houve formação de alguma das substâncias da Figura 19, somente a análise das amostras coletadas por um método de identificação poderia determinar os subprodutos formados. Mas, dado o aumento das absorvâncias e diminuição do pH das soluções após o tratamento pode-se ao menos considerar que houve formação de um ou mais subprodutos nos experimentos realizados.

Não obstante, o entendimento de que são formadas outras substâncias após tratamento por POA do atenolol é importante para mostrar que o tratamento não necessariamente termina nesse processo, pois, pode haver a necessidade de um tratamento posterior, para a remoção dos subprodutos. Ou ainda, o fato de o fármaco alcançar uma boa degradação não é condição suficiente para que o método de tratamento adotado seja considerado eficiente para aplicação prática, pois os subprodutos podem apresentar potencial toxicológico superior ao do fármaco original. Nesses casos, devem ser realizados testes de toxicidade para avaliação desse potencial toxicológico, também chamados de bioensaios, que detectam a ação tóxica de um

composto químico, ou de uma mistura complexa destes, sobre um organismo-teste, em condições de campo ou laboratoriais (DEZZOTI, 2008).

Com relação ao processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, ocorreu degradação do atenolol em todos os ensaios, mas o melhor resultado foi obtido na presença de TiO_2 e no tempo de 60 minutos. A presença do TiO_2 em suspensão no processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ influenciou positivamente a degradação do fármaco nos ensaios de 60 minutos. Hapeshi et al. (2010) estudaram a degradação do atenolol por fotocatalise com TiO_2 em três matrizes (água pura, água subterrânea e efluente municipal tratado), variando também a concentração de TiO_2 em suspensão ($50 - 1500 \text{ mg L}^{-1}$), concentração inicial do fármaco ($5 - 20 \text{ mg L}^{-1}$), pH inicial ($3 - 10$) e concentração de H_2O_2 ($0,07 - 1,40 \text{ mM}$), que atuou como um oxidante adicional no processo. Os autores verificaram que, no geral, a degradação aumentou com o aumento da carga de TiO_2 , diminuição da concentração inicial do fármaco e adição do H_2O_2 .

Nos ensaios de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ sem a presença do TiO_2 (ensaios 2 e 6) o percentual de degradação praticamente dobrou com o aumento do tempo de 60 minutos para 120 minutos. Esse efeito positivo não foi observado no ensaio 8 (120 minutos e com TiO_2), comparado ao ensaio 4 (60 minutos e com TiO_2), pois houve decréscimo de cerca de 2% no percentual de degradação, mas esse pequeno decréscimo pode estar relacionado a erros do processo, como no preparo da amostra, no sistema reacional ou nas análises espectrofotométricas.

Segundo Katsumata (2014), que estudou a degradação do atenolol por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em reator tubular, a degradação do fármaco por radicais hidroxila gerados a partir da fotólise do H_2O_2 é mais rápida quanto menor for a concentração de fármaco. Possivelmente, nesse trabalho, a adição do TiO_2 no ensaio 4 auxiliou no processo de degradação por peroxidação fotoassistida, pois a degradação por UV/TiO_2 diminuiu a concentração de atenolol em solução, tornando mais rápida a degradação por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, atingindo seu percentual de degradação máximo no menor tempo (60 minutos), e por essa razão no ensaio 8, de 120 minutos, não houve aumento na degradação. Já nos ensaios 2 e 6, como não havia presença de TiO_2 , a degradação por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi mais lenta, alcançando seu percentual máximo somente no ensaio 6, em 120 minutos de tratamento.

Embora tenham sido obtidos resultados positivos no emprego do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ nesse trabalho, em nenhum dos ensaios obteve-se a degradação total do atenolol. Apesar disso, a utilização do H_2O_2 em conjunto com a fotólise direta e fotocatalise heterogênea apresentou bons resultados de degradação do atenolol, compatíveis com a literatura. A combinação de H_2O_2 com outro método de POA, além dos métodos estudados, em diferentes

configurações de sistema ou condições experimentais pode trazer melhores resultados no tratamento do atenolol. (LIU et al., 2013)

4.3 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS

O processo de peroxidação fotoassistida, com e sem presença de TiO_2 , se mostrou eficiente na degradação de ambos os fármacos. Mas nos ensaios com paracetamol, atingiu-se mais de 90% de degradação em 1 hora de tratamento, superior aos cerca de 40% alcançados pelo tratamento com atenolol. A comparação não pode ser efetuada para os processos de fotólise direta e fotocatalise heterogênea isolados, pois não foi viável a obtenção do percentual de atenolol degradado nesses ensaios.

4.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS DOS MÉTODOS DE POA EMPREGADOS

Foram estudados os métodos de fotólise direta, fotocatalise heterogênea e peroxidação fotoassistida. Na degradação do paracetamol, ao se utilizar isoladamente os dois primeiros métodos obteve-se degradações próximas de 8% nos ensaios de 1 hora e de 14% nos de 2 horas, ao passo que em todos os ensaios com peroxidação esse percentual ficou na faixa de 91 – 97%.

O emprego do H_2O_2 foi a variável significativa responsável pela alta degradação obtida nos ensaios com paracetamol, proporcionando também resultados satisfatórios no tratamento do atenolol. Lopes (2019) estudou a degradação do fármaco paracetamol por fotólise direta e por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em reator tubular, avaliando o efeito das variáveis vazão e tempo na degradação do fármaco e seus resultados mostraram que o uso do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ potencializou a degradação em todos os ensaios em comparação com a fotólise direta. A degradação máxima obtida foi de 86,65% no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, com vazão de 125 L h^{-1} e 2 horas de tratamento.

Nos experimentos de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ realizados por Lopes (2019), foram utilizados 7 mL de H_2O_2 35% (v/v) para 7 L de solução com concentração de 15 mg L^{-1} de paracetamol em cada ensaio. Nesse trabalho, em cada experimento de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foram utilizados 0,1 mL de H_2O_2 29% (v/v) para 500 mL de solução de 15 mg L^{-1} de paracetamol. O que proporcionalmente corresponde a uma quantidade cinco vezes menor que a utilizada por Lopes (2019), e utilizando uma solução de H_2O_2 com concentração inferior. Além disso, comparando-se os percentuais de degradação máxima somente pelo uso do $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em

ensaio de 2 horas, os resultados nesse trabalho foram superiores, obtendo-se cerca de 7% a mais de degradação.

Entretanto, o emprego do processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ deve ser feito com ponderação, pois, a depender da quantidade de H_2O_2 adicionada, o efeito na degradação pode ser o inverso do esperado. Ao estudarem o efeito da adição de H_2O_2 no processo de fotocatalise com TiO_2 , Hapeshi et al. (2010) constataram que altas concentrações de H_2O_2 causaram um efeito adverso na reação, devido ao excesso de peróxido, que o fez atuar como um capturador de radicais, como é dito na literatura. (BAYDUM, 2012)

Nos ensaios com atenolol, a adição do TiO_2 ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ intensificou a degradação do atenolol em cerca de 100% nos experimentos de 1 hora, enquanto que, nos ensaios com paracetamol houve aumento pouco significativo no percentual de degradação, ademais, o TiO_2 não se mostrou significativo no tratamento do paracetamol. Tem-se, portanto, que somente no tratamento do atenolol a combinação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$ foi eficiente.

5 CONCLUSÃO

Nos ensaios de degradação realizados com o paracetamol por POA, o método de peroxidação fotoassistida apresentou os melhores resultados de degradação, superiores a 90% nos quatro ensaios em que foi utilizado. A degradação máxima, de 96,31%, foi obtida pela combinação do $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com TiO_2 em suspensão no tempo de 120 minutos. Pela análise estatística dos resultados do paracetamol verificou-se que a variável com maior influência no aumento da degradação foi o H_2O_2 , sendo também considerada a única variável significativa, em um nível de confiança de 95%.

Nos ensaios realizados com o atenolol, não foi possível avaliar a degradação pelos processos de fotólise direta e fotocatalise heterogênea com TiO_2 isolados. Pelo método de peroxidação fotoassistida, a maior degradação, de 42,05%, foi alcançada pela combinação do $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com TiO_2 em suspensão no tempo de 60 minutos.

A adição de TiO_2 em suspensão pode ser uma alternativa para aumentar a degradação do atenolol em combinação com outros processos de POA que utilizem irradiação UV. Com relação ao tratamento do paracetamol, são necessários mais estudos sobre a sua real influência na degradação.

Considerando os resultados obtidos para os dois fármacos, o método de degradação por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi o mais efetivo dentre os métodos de POA estudados.

6 PERSPECTIVAS

Têm-se como perspectivas, para trabalhos futuros envolvendo tratamento de POA do atenolol e do paracetamol:

- Determinar os produtos formados pela degradação do atenolol após o tratamento por fotólise direta e fotocatalise heterogênea;
- Determinar o peróxido de hidrogênio residual das amostras de atenolol e paracetamol após o tratamento por H_2O_2/UV ;
- Determinar a quantidade ótima de TiO_2 em suspensão para promover a degradação do atenolol e do paracetamol por fotocatalise heterogênea;
- Realizar o estudo ecotoxicológico das amostras de atenolol e paracetamol antes e após o tratamento por POA;
- Fazer os estudos cinéticos dos ensaios de maior degradação do atenolol e do paracetamol no tratamento por POA.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, V. S. O. **Projeto e Montagem de Reator Fotoquímico, com controle de temperatura e Estudo da Toxicidade de Efluentes Tratados**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Escola Superior de Tecnologia – Universidade do Estado do Amazonas. Manaus, 2016.
- ANA – Agência Nacional de Águas (Brasil). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2019: informe anual**. Brasília: ANA, 2019.
- ANDRADE, D. S.; MORAES, R. S. L. **Avaliação do potencial citotóxico e genotóxico do atenolol e captopril em células meristemáticas de raízes de *Allium cepa***. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Biomedicina). UNINOVAFAPI. Teresina, 2018.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; VOGNA, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. **Water Research**, v. 37, p. 993-1004, 2003.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil). Diretoria Colegiada. Instrução Normativa - IN Nº - 11, de 29 de setembro de 2016. Dispõe sobre a lista de medicamentos isentos de prescrição. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 189, p. 99, 30 set. 2016.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos Oxidativos Avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluente industriais. **Rev. Ambient. Água**, v. 11, n. 2, 2016.
- AZEVEDO, L. S. V. **Aplicação de Fotodegradação de Dipirona e Paracetamol por Processo Oxidativo Avançado usando Reator de Fotólise UV**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Escola Superior de Tecnologia – Universidade do Estado do Amazonas. Manaus, 2018.
- BACCI, D. C.; PATACA, E. M. Educação para a Água. **Estudos Avançados**, v. 22, n. 63, 2008.
- BANDEIRA, C. R. P. P. **Síntese e Caracterização de Fotocatalisadores de TiO₂ e Níquel preparados na presença de Som na Região do Audível**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade Tiradentes. Aracaju, 2016.
- BARROS, A. L. **Estudos de degradação de fármacos em meio aquoso por Processos Oxidativos Avançados**. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal de Ceará. Fortaleza, 2014.
- BAYDUM, V. P. A. **Degradação de propranolol em efluente modelo através de Processos Oxidativos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia e Geociências – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2012.

BERTOLDI, C. F. **Fotodegradação do Contaminante Emergente 2 - (Tiocianometiltio) Benzotiazol (Tcmtb) por Meio de Fotólise Direta**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. **Quim. Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BOGER, B.; TONIN, F. S.; ZAMORA, P. G. P.; WAGNER, R.; GOMES, E. C. Micropoluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil: uma revisão sistemática. **Ciência e Natura, Santa Maria**, v. 37 n. 4, p. 725-739, 2015.

BORGES, R. S.; JESUS, A. C. S. P. S.; CARDOSO, L. F.; NERI, C. L.; MORAIS, R. B.; BARROS, V. A.; SILVA, A. B. F. Avanços químicos no planejamento e desenvolvimento de derivados do paracetamol. **Quim. Nova**, v. 41, n. 10, p. 1167-1177, 2018.

BORRELY, S. I.; CAMINADA, S. M. L.; PONEZI, A. M.; SANTOS, D. R.; SILVA, V. H. O. Contaminação das águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. **O Mundo da Saúde, São Paulo**, v. 36, n. 4, p. 556-563, 2012.

CAMPANHA, M. B.; AWAN, A. T.; SOUSA, D. N. R. DE; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 10, p. 7936-7947, 2014.

CETESB. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2017**. São Paulo: CETESB, 2018.

CONSTANTINO, J. C. P. **Avaliação da Fotoatividade de Revestimentos de TiO₂ em Substrato Cimentício**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2019.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DONG, M. M.; TRENHOLM, R.; ROSARIO-ORTIZ, F. L. Photochemical degradation of atenolol, carbamazepine, meprobamate, phenytoin and primidone in wastewater effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 216-223, 2015.

FARIA, E. **Avaliação do Uso da Fotólise Direta (UVC) e Fotocatálise Heterogênea (UVC/TiO₂) para a Remoção de Diclofenaco, Bezafibrato e Etinilestradiol de Água e Efluente Biológico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FLORES, R. G. **Aplicação de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Centro de Tecnologia – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2008.

FRANÇA, M. D. **Degradação de Paracetamol empregando Tecnologia Oxidativa Avançada baseada em Fotocatálise Heterogênea usando Irradiação Artificial e Solar**. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2011.

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS**. Ministério da Saúde. Brasília: Funasa, 2014.

GARCIA, A. Q. R.; PEREIRA, T. C. B.; DIAS, I. L. T. Estudo das propriedades de fluxo no desenvolvimento de paracetamol pó veiculado em sachê. **Rev. Bras. Farm.**, v. 93, n.4, p. 469-475, 2012.

GARRISON, A. W.; POPE, J. D.; ALLEN, F. R. **Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water**. Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, 1976.

GROSSELI, G. M. **Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto Aeróbia e Anaeróbia**. Tese (Doutorado em Ciências). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2016.

HAPESHI, E.; ACHILLEOS, A.; VASQUEZ, M. I.; MICHAEL, C.; MANTZAVINOS, D.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; KASSINOS, D. Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions. **Water Research**, v. 44, n. 6. p. 1737-1746, 2010.

HARO, N. K. **Remoção dos fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção em carvão ativado**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sci.**, v. 20., p. 337-342, 1977.

HORNINK, G. G.; HORNINK, E. N.; HENRIQUE, A. **H₂O – O Ciclo da Vida**. 1.ed. Alfenas: ISBN: 978-85-910573-3-7, 2016.

HRYSYK, A. S. **Degradação Fotocatalítica de Poluentes Emergentes Empregando TiO₂ Imobilizado**. Tese (Doutorado em Química). Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.

INTERFARMA – Associação da Indústria Farmacêutica de Pesquisa. Interfarma, 2020. **Guia 2018: Dados do Setor Farmacêutico**. Disponível em: https://www.interfarma.org.br/guia/guia-2018/dados_do_setor/. Acesso em: 30 set. 2020.

IOVINO, P.; CHIANESE, S.; CANZANO, S.; PRISCIANDARO, M.; MUSMARRA, D. Photodegradation of diclofenac in wastewaters. **Desalination and Water Treatment**, v. 61, p. 293-297, 2017.

KATSUMATA, C. P. **Degradação de fármacos em meio aquoso por fotólise e peroxidação fotoassistida**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

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

LIU, X.; FANG, L.; ZHOU, Y.; ZHANG, T.; SHAO, Y. Comparison of UV/PDS and UV/H₂O₂ processes for the degradation of atenolol in water. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 8, p. 1519-1528, 2013.

LOPES, B. C. **Efeitos da Fotólise e Fotocatálise sobre a Dinâmica de Fármacos Presentes em Esgoto Sanitário Tratado Biologicamente**. Escola de Engenharia – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2014.

LOPES, J.; MATHEUS, M. E. Risco de hepatotoxicidade do Paracetamol (Acetaminofem). **Rev. Bras. Farm.**, v. 93, n. 4, p. 411-414, 2012.

LOPES, V. E. S. **Degradação de Paracetamol por Fotólise Direta e H₂O₂/UV em Reator Tubular**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Escola Superior de Tecnologia – Universidade do Estado do Amazonas. Manaus, 2019.

MACHADO, B. J. F.; CARVALHO, D. D. Reuso de efluentes em torres de resfriamento – estudo de caso: Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro. **Acta Scientiarum Technology**, v. 32, n. 3, p. 295-302, 2010.

MARCONDES, J. G. **Tratamento de Efluentes**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química). Instituto Municipal do Município de Assis – Fundação Educacional do Município de Assis (FEMA). Assis, 2012.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜP, S. Aplicação de Fotólise Direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MARTINELLO, T. **Desenvolvimento de comprimidos de paracetamol de 500 mg fabricados por compressão direta utilizando o planejamento estatístico de mistura**. Dissertação (Mestrado em Produção e Controle de Fármacos e Medicamentos). Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

MARTINS, D. M. T. **Degradação de Amoxicilina por Processos Oxidativos Avançados**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Escola Superior de Tecnologia – Universidade do Estado do Amazonas. Manaus, 2019.

MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação. **Quim. Nova**, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

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

METCALF; EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. 3.ed. Editora Mcgraw-Hill College, 1991.

MIRANDA, L. A. S. **Sistemas e processos de tratamento de águas de abastecimento**. Porto Alegre: Rede Nacional de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental – ReCESA, 2007.

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**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MOREIRA, A. J.; CAMPOS, L. O.; FRESCHI, G. P. G. Aplicação da lâmpada de descarga de mercúrio sem eletrodo para degradação do paracetamol. **Acta Brasiliensis**, v. 2, n. 3, p. 100-105, 2018.

MOREIRA, C. L. **Revisão bibliográfica da Adsorção do Atenolol: Materiais e Parâmetros**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

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

NASCIMENTO, L. X. ARAÚJO, R. T.; ALVAREZ, L. D. G. Poluentes Orgânicos Emergentes: Impactos e Soluções para a Saúde Humana e o Meio Ambiente. **RECyT**, n. 24, p. 28-34, 2015.

NASCIMENTO, R. F.; NETO, E. F. A.; RIBEIRO, J. P.; OLIVEIRA, A. G.; BARROS, A. L.; BARROS, F. C. F. **Processos Oxidativos Avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017.

NAVES, F. L. **Utilização de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes a base de resina fenólica, proveniente de indústria de tintas e derivados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo. Lorena, 2009.

NETO, B. C. V. **Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa**. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2006.

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

PAIVA, V. A. B. **Degradação do Antibiótico Clorafenicol por Fotólise e pelo processo Foto-Fenton: Avaliação Química e Toxicológica**. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2013.

PEREIRA, B. V. R. **Efeitos Agudos e Crônicos dos Fármacos Paracetamol e Propranolol em Diferentes Biomarcadores de uma Espécie de Peixe Neotropical**. Dissertação

(Mestrado em Biotecnologia). Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade – Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 2018.

PEREIRA, C. M. C. **Poluição das Águas: causas e efeitos**. Lisboa: Universidade Aberta, 1999.

PESCARA, I. C. **Ocorrência e Remoção de Contaminantes Emergentes por Tratamentos Convencionais de Água e Esgoto**. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2014.

PIRES, A. I. V. F. **Adsorção de Atenolol em carvão ativado, nanofibras e nanotubos de carbono**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química - Universidad Complutense de Madrid. Madrid, 2009.

PRADO, M. J. **Degradação do Betabloqueador Atenolol por Oxidação Eletroquímica Avançada em Ânodo de Nb/Ddb**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental). Instituto de Pesquisas Hidráulicas e Escola de Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

QUARESMA, A. V. **Identificação e avaliação da toxicidade de subprodutos de fármacos formados pelo tratamento secundário de águas por fotólise, fotocátalise, ozonização e cloração**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2018.

RADJENOVIĆ, J.; SIRTORI, C.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D.; MALATO, S. Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: kinetics and characterization of major intermediate products. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 1-2, p. 255-264, 2009.

REBOUÇAS, A. C. **Águas Doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 2.ed. São Paulo: Escrituras Editora, 2002.

RIBEIRO, L. G. G.; ROLIM, N. D. Planeta água de quem e para quem: uma análise da água doce como direito fundamental e sua valoração mercadológica. **Revista Direito Ambiental e Sociedade**, v. 7, n. 1, p. 7-33, 2017.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 688-694, 2007.

RIPPEL, E. C.; BUENO, J. C. S.; PATRÍCIO, L.; CHECHINATO, L.; SANTOS, M. E. G. **Operador de Estação de Tratamento de Água e Esgoto**. Caxias do Sul: Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto (SAMAE), 2017.

ROCHA, K. L. S. **Estudo da Fotodegradação dos Fármacos Ibuprofeno e Acetaminofeno em Reator Fotoquímico e Ensaio de Toxicidade frente à *Artemia salina***. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Escola Superior de Tecnologia – Universidade do Estado do Amazonas. Manaus, 2018.

RODRIGUES, M. M. **Preparação e Caracterização de Fotocatalisadores Imobilizados em Vidro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

ROSADO, F. G. L. **Aplicação da Ozonização e de Processos Oxidativos Avançados na Degradação dos Fármacos Paracetamol e Dipirona Presentes em Efluentes Aquosos Simulados**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, 2014.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v.56, p. 162-167, 2010.

SALGADO, R.; PEREIRA, V. J.; CARVALHO, G.; SOEIRO, R.; GAFFNEY, V.; ALMEIDA, C.; VALE 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.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação -a Engenharia Química - teoria e exercícios**. Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2010.

SILVA, A. A. **Determinação de besilato de amlodipina e atenolol utilizando eletrodo de diamante dopado com boro e análise por injeção em batelada com detecção amperométrica**. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2015.

SILVA, F. L. R. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio**. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2012.

SILVA, R. F.; SILVA, G. L.; SILVA, P. T. S.; SILVA, V. L. Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto. **Rev. Virtual Quim.**, v. 8, n. 3, p. 702-715, 2016.

SILVA, S. W. **Tratamento de águas residuárias contaminadas com poluentes orgânicos emergentes utilizando Processos Avançados de Oxidação**. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.

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. **ISSN 1809-8487**, v. 14, n. 24, p. 36-85, 2015.

SOARES, E. V. **Avaliação do Processo de Nanofiltração na Remoção do Fármaco Atenolol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Laboratório de Corrosão, Proteção de Reciclagem de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2019.

SOUSA, D. N. R. DE; MOZETO, A. A.; CARNEIRO, R. L.; FADINI, P. S. Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surfasse freshwater contamination by wastewater. **Science of the Total Environment**. v. 484, n. 1, p. 19-26, 2014.

SOUZA, B. S. **Avaliação do Processo H₂O₂/UV como Pós-tratamento e Remoção da Atrazina de um Efluente Secundário de ETE para Fins de Reuso**. Tese (Doutorado em

Engenharia Química). Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

SOUZA, J. D.; MORAES, M. E. B.; SONODA, S. L.; SANTOS, H. C. R. G. A Importância da Qualidade da Água e os seus Múltiplos Usos: Caso Rio Almada, Sul da Bahia, Brasil. **REDE - Revista Eletrônica do Prodepa**, v. 8, n. 1, p. 26-45, 2014.

SUAREZ, W. T.; VIEIRA, H. J.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação de paracetamol em produtos farmacêuticos empregando um sistema de análise por injeção em fluxo com geração de ácido nitroso. **Ecl. Quím.**, v. 30, n. 1, p. 21-28, 2005.

TAKASHINA, T. A. **Tratamento da água ácida retificada utilizando Processos Oxidativos Avançados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos – Caderno Temático**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2004.

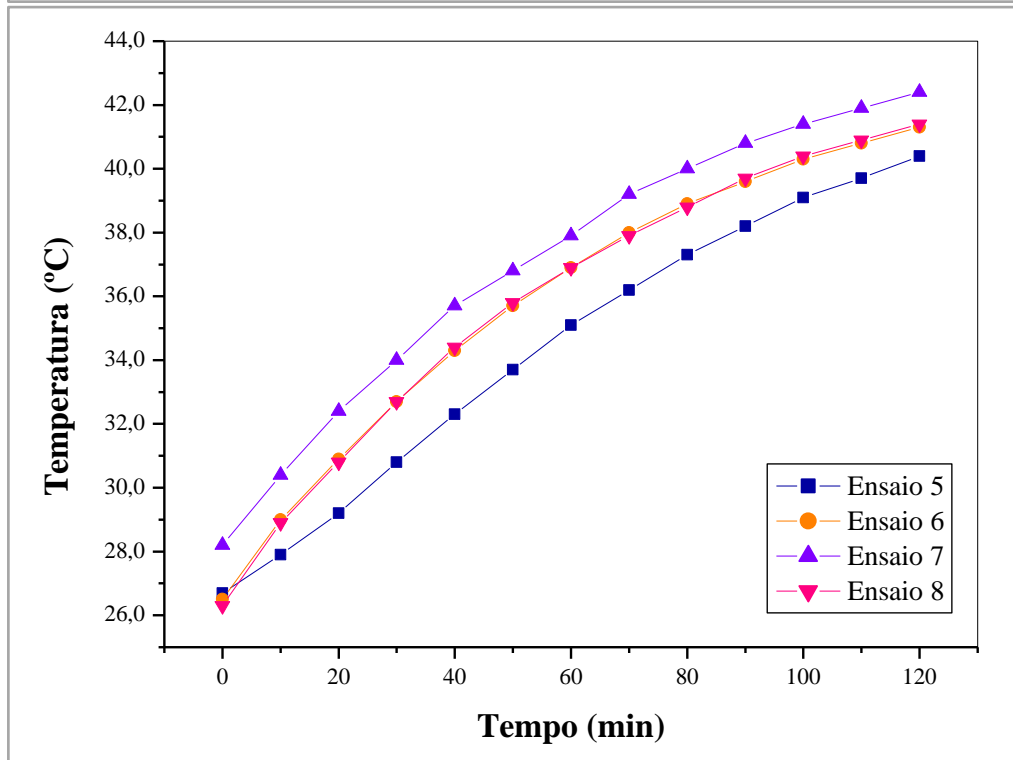
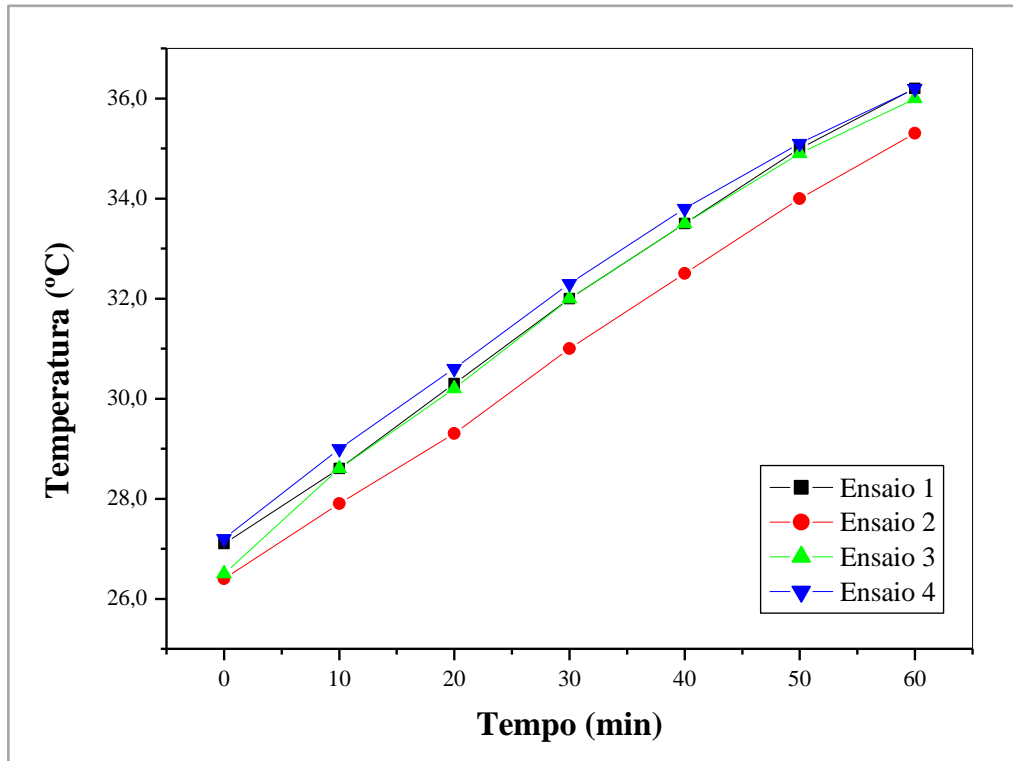
TELLES, D. A. **Ciclo Ambiental da Água: da chuva à gestão**. 1.ed. São Paulo: Edgar Blucher Ltda., 2013.

TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P.; AGÜERA, A.; ALBA, A.R.F.; MALATO, S. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. **Water Resource**, v. 46, n. 16, p. 5374-5380, 2012.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

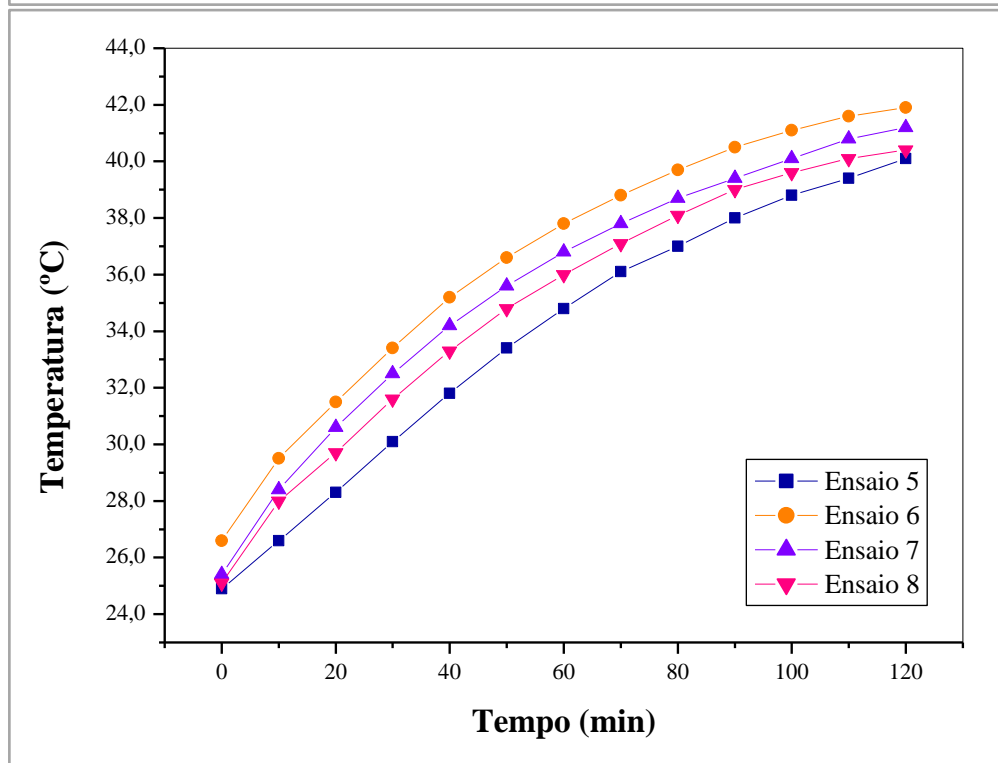
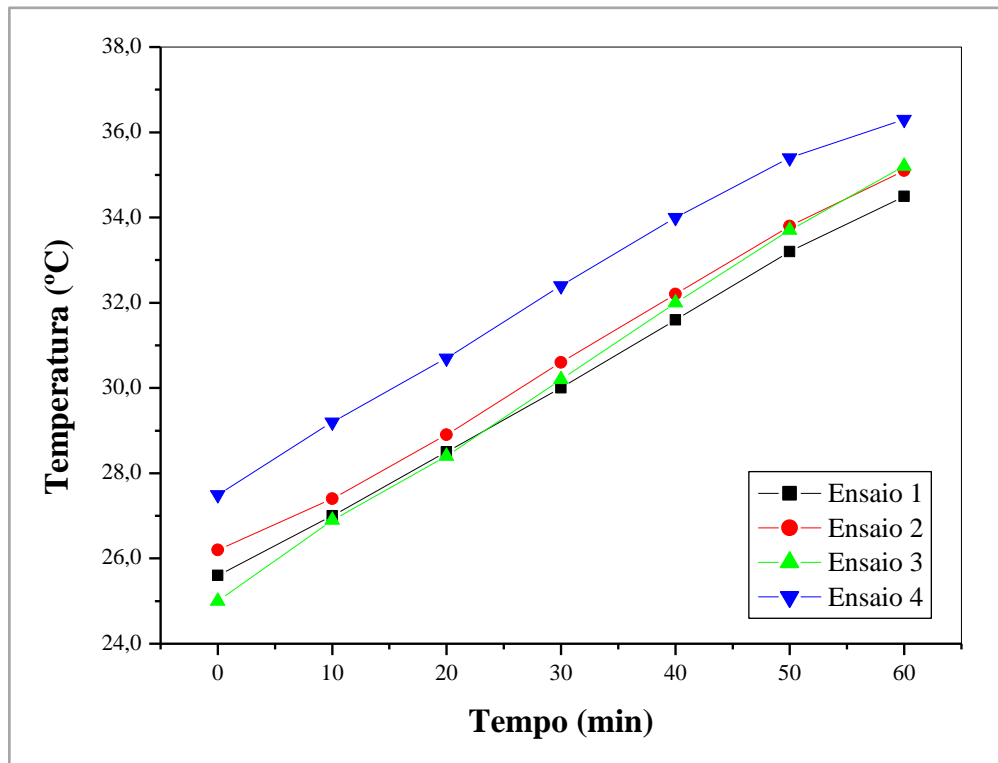
YANG, L.; YU, L. E.; RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3480-3488, 2008.

APÊNDICE A – Gráficos de Temperatura x Tempo dos Ensaio com Paracetamol



Fonte: Própria.

APÊNDICE B – Gráficos de Temperatura x Tempo dos Ensaio com Atenolol



Fonte: Própria.