

Serviço Público Federal Ministério da Educação Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais UFM



ISABEL MAXIMO CORRÊA DE ALCANTARA

REMOÇÃO DE CETOPROFENO EM EFLUENTE POR WETLANDS CONSTRUÍDOS INTEGRADOS A PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA EM pH PRÓXIMO AO NEUTRO

Campo Grande, MS Janeiro 2025

Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais

ISABEL MAXIMO CORRÊA DE ALCANTARA

REMOÇÃO DE CETOPROFENO EM EFLUENTE POR WETLANDS CONSTRUÍDOS INTEGRADOS A PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA EM pH PRÓXIMO AO NEUTRO

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, área de concentração: *Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos*.

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Jr. **Coorientadora:** Dra. Priscila Sabioni Cavalheri

Aprovada em: 15/01/2025

Banca Examinadora

Amilcar Machulek Jr. Presidente

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho Universidade Federal do Rio Grande do Norte Prof. Dr. Lucas de Melo Silva Centro Universitário Unigran Capital

Campo Grande, MS Janeiro 2025

À Marly, Daniel e Camila, por serem meu refúgio seguro nas tempestades. A vocês, todo meu amor e gratidão!

AGRADECIMENTOS

Retornar após dez anos ao lugar que me formou profissionalmente e que por muito tempo estive mais do que minha própria casa, não foi uma decisão fácil. Receios, lembranças e inseguranças rondavam essa escolha. Mas hoje, finalizo essa etapa na certeza da minha decisão e extremamente grata por todos os encontros ao longo dessa jornada.

Não poderia iniciar os agradecimentos sem ser por minha família, pelo contínuo apoio em todos os momentos. À minha mãe Marly, por ser meu ponto de força durante todas as trajetórias de minha vida, não medindo esforços para proporcionar oportunidades que me permitissem chegar até aqui. Ao meu irmão Daniel e minha cunhada Camila, por serem o abraço que me acolhe sempre que preciso; as conversas, os conselhos e incentivos que me trazem a tranquilidade e segurança para seguir em frente. Ao Mesclado e Cacau, pela fidelidade genuína, que me proporcionam uma dose diária de alegria. Não há palavras suficientes que expressem o meu amor e gratidão a vocês.

Ao Prof. Dr. Amilcar Machulek Jr., pela confiança ao aceitar me orientar; pela tranquilidade no percurso, entendendo e respeitando minha introspecção particular, mas estando disponível sempre que necessário. Sua receptividade em nossa primeira reunião foi o ponto chave para eu vencer meu receio e retornar ao mundo acadêmico. Obrigada por tanto!

À Dra. Thalita Ferreira, com quem muito aprendi, tanto no contexto acadêmico-científico, quanto fora dele. Obrigada pela forma amiga e generosa com que me recebeu no grupo de pesquisa, me guiando sempre que necessário. Que sorte a minha pela grande amiga que você se tornou!

À Dra. Priscila Cavalheri, por toda contribuição para a realização deste trabalho; por compartilhar seu conhecimento e auxiliar no direcionamento da pesquisa.

Ao Dr. Lucas Silva, Dr. Ricardo Cardoso e Dr. Fabio Gozzi, pelas importantes contribuições e disponibilidade ao longo de todo o trabalho.

Ao doutorando Antonio Kaique, pelo apoio no momento mais turbulento dessa jornada e pela companhia nas coletas.

À Dra. Beatriz Machado, pelo suporte com o *Wetlands* e por dividir seu conhecimento sobre o assunto.

Aos professores do Instituto de Química (INQUI/UFMS) - Prof. Dr. Carlos Nazário, Prof. Dr. João Batista, Prof. Dra. Nídia Yoshida – e da Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia (FAENG/UFMS) – Prof. Dra. Keila de Oliveira e Prof. Dra. Paula Loureiro – pelo apoio em permitir o uso de seus laboratórios e equipamentos durante parte desta pesquisa.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa 6: Ana Paula Romanengli, Diego Boldo, Juliana Jorge e Debora Keller, pela convivência diária, pelas boas conversas com café, que tornaram essa caminhada mais leve e me ajudavam a "recarregar as energias".

Às minhas amigas de vida, Mariana Godoy, Tainá Silva, Nathália Gomes e Camila Ustulin, pela amizade inestimável, pela compreensão nas horas de ausência e por sempre se fazerem presentes, compartilhando sonhos, conquistas e angústias.

À Ana Flavia e Thayza Marinho, pela amizade que foi verdadeiro encontro de almas, pelos sorrisos e risadas proporcionadas, por me mostrarem que mesmo em momentos atribulados, a vida pode ser vista de uma forma mais leve.

Ao Paulo Godoy (*in memorian*), saudoso 'tio', por fornecer o material para realização das coletas. Nossas longas e proveitosas conversas, que muito me ensinaram e me acolheram, farão falta.

Ao secretário do PGTA, Roney dos Santos Nunes, pela paciência e disponibilidade em sempre esclarecer minhas dúvidas.

Ao colega Lucas Moura, pela ajuda na obtenção do fármaco usado nesse estudo.

À concessionária Águas Guariroba S/A, responsável pela operação da Estação de Tratamento de Esgoto Los Angeles de Campo Grande - MS, por permitir a coleta das amostras.

À CAPES, pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

À todas as pessoas que me ajudaram ao longo dessa caminhada, direta ou indiretamente, por meio de uma conversa informal, uma ideia, uma troca de experiências, um sorriso. Sozinha, eu não teria chegado até aqui.

Meus sinceros agradecimentos!

"Working hard is important. But there's something that matters even more. Believing in yourself".

yourself". (J.K. Rowling; **Harry Potter and the Order of the Phoenix**; 2003)

RESUMO

ALCANTARA, I. M. C. Remoção de cetoprofeno em efluente por *wetland* construído integrados a processos eletroquímicos de oxidação avançada em pH próximo ao neutro. 2025. 125 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Tecnologias Ambientais. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil.

Contaminantes emergentes são um amplo grupo de compostos que incluem diversas classes de substâncias orgânicas. De particular preocupação estão os produtos farmacêuticos, que não se biodegradam facilmente, podendo persistir no ecossistema e apresentar efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Os antiinflamatórios não esteroides são poluentes presentes em águas residuais, dentro dos quais o cetoprofeno (CET) assume uma posição importante, com amplo consumo ao redor do mundo. As principais fontes de contaminação são as Estações de Tratamento de Esgoto que, em sua maioria, apresentam baixa eficiência de remoção dessa classe de contaminantes. Nesse sentido, este estudo teve como objetivo avaliar a eficiência de remoção de cetoprofeno de efluentes reais de uma estação de tratamento de esgoto, com o uso combinado de um wetland construído de fluxo vertical e processos eletroquímicos de oxidação avançada (WC+PEOA). Foram comparados os processos oxidação anódica (OA-H2O2), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-fenton (FEF). O dispositivo eletroquímico consistiu em um ânodo de platina e um cátodo de difusão de ar de carbono-PTFE. Um planejamento experimental do tipo delineamento composto central, com triplicata no ponto central, foi aplicado a EF e FEF para investigar os efeitos de três variáveis independentes: densidade de corrente, concentração de Fe³⁺ e proporção molar do complexo [Fe³⁺:Citrato]. Os resultados mostraram melhor desempenho com a utilização simultânea de irradiação UV e eletrólise com reagente de Fenton. A eficiência de degradação foi observada na ordem: fotoeletro-Fenton > eletro-Fenton > oxidação anódica. Os processos eletroquímicos estudados apresentaram bom desempenho na remoção do cetoprofeno (> 80%), com mineralização parcial (< 50%). O sistema integrado de wetland construído de fluxo vertical combinado com o processo fotoeletro-Fenton alcançou 100% de degradação do cetoprofeno e 90,7% de mineralização. A toxicidade dos efluentes estudados foram avaliados por testes com os bioindicadores Artemia salina e Lactuca sativa. Os sistemas WC+EF e WC+FEF apresentaram redução da toxicidade para ambos bioindicadores. Os resultados destacam que as Soluções Baseadas na Natureza, juntamente com tecnologias avançadas, são métodos inovadores e eficazes para o tratamento de água residuais.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes, processos eletroquímicos de oxidação avançada, soluções baseadas na natureza, planejamento experimental, ecotoxicidade.

ABSTRACT

ALCANTARA, I. M. C. Remoção de cetoprofeno em efluente por *wetland* construído integrados a processos eletroquímicos de oxidação avançada em pH próximo ao neutro. 2025. 125 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Tecnologias Ambientais. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil.

Emerging contaminants are a broad group of compounds that include various classes of organic substances. Pharmaceuticals, in particular, are of significant concern due to their resistance to biodegradation, allowing them to persist in ecosystems and pose harmful effects on the environment and human health. Non-steroidal antiinflammatory drugs are pollutants found in wastewater, among which ketoprofen (KET) holds a prominent position due to its widespread use worldwide. The main sources of contamination are wastewater treatment plants, which generally exhibit low removal efficiency for this class of contaminants. In this context, this study aimed to evaluate the efficiency of ketoprofen removal from real effluents of a wastewater treatment plant using a combined system of vertical-flow constructed wetlands and advanced electrochemical oxidation processes (CW+AEOP). The processes of anodic oxidation (AO-H₂O₂), electro-Fenton (EF), and photoelectro-Fenton (PEF) were compared. The electrochemical device consisted of a platinum anode and a carbon-PTFE air-diffusion cathode. An experimental plan of the central composite design type, with triplicates at the central point, was applied to EF and PEF to investigate the effects of three independent variables: current density, Fe³⁺ concentration, and the molar ratio of the [Fe³⁺:Citrate] complex. The results demonstrated the best performance when UV irradiation and electrolysis with the Fenton reagent were simultaneously applied. Degradation efficiency was observed in the order: photoelectro-Fenton > electro-Fenton > anodic oxidation. The electrochemical processes studied demonstrated good performance in the removal of ketoprofen (> 80%), with partial mineralization (< 50%). The integrated system of vertical flow constructed wetland combined with the photoelectro-Fenton process achieved 100% degradation of ketoprofen and 90,7% mineralization. The toxicity of the studied effluents was assessed using bioindicator tests with Artemia salina and Lactuca sativa. The CW+EF and CW+FEF system showed reduction in toxicity for both bioindicators. The findings highlight that Nature-Based Solutions, combined with advanced technologies, are innovative and effective methods for wastewater treatment.

Keywords: Emerging contaminants, electrochemical advanced oxidation processes, nature-based solutions, experimental design, ecotoxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Metas do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6 – Água potável e saneamento.
Figura 2. Taxa de Estações de Tratamento de Esgoto no Brasil por tipologia24
Figura 3. Diagrama esquemático com fontes e fluxos potenciais para contaminação de águas
subterrâneas e superficiais por contaminantes emergentes
Figura 4. Fórmula estrutural do cetoprofeno. 32
Figura 5. Detecção de cetoprofeno em ambientes aquáticos ao redor do mundo
Figura 6. Classificação dos wetlands construídos com base no regime de fluxo do efluente. Em
destaque o tipo de <i>wetland</i> utilizado neste estudo35
Figura 7. Distribuição anual (de 2015 a 2024) de publicações sobre (a) processos
eletroquímicos de oxidação avançada (b) PEOAs aplicado ao fármaco Cetoprofeno39
Figura 8. Distribuição de publicações no período de 2015 a 2024, com destaque para
porcentagem dedicadas às técnicas eletroquímicas: oxidação anódica, eletro-Fenton e
fotoeletro-Fenton
Figura 9. Reator aberto e agitado em escala de bancada usado para o tratamento com as
principais reações que ocorrem nos eletrodos43
Figura 10. Principais reações fotoquímicas no sistema Fe(III)-citrato45
Figura 11. Representação esquemática de um ensaio de toxicidade em Artemia salina48
Figura 12. Representação esquemática do ensaio de toxicidade em Lactuca sativa50
Figura 13. Etapas da germinação da semente de Lactuca sativa durante o teste, com a
morfologia das plântulas50
Figura 14. Domínio experimental do (a) delineamento fatorial completo de três níveis (n = 27;
$c_p = 1$) (b) delineamento composto central (n = 17; $c_p = 3$), em que n = número de experimentos;
c _p é o número de réplicas no ponto central52
Figura 15. Mapa de localização da ETE Los Angeles54
Figura 16. Etapas do tratamento da ETE Los Angeles55
Figura 17. Esquema do <i>wetland</i> construído na ETE Los Angeles
Figura 18. Componentes do <i>wetland</i> construído de fluxo vertical utilizado no estudo
Figura 19. Representação das etapas do processo de extração por fase sólida
Figura 20. Esquema do sistema eletroquímico e os principais componentes60
Figura 21. Concentração de cetoprofeno no esgoto bruto e tratado (por UASB e WC-FV-FS) e
porcentagem de remoção por tratamento68
Figura 22. Curva da concentração de Cetoprofeno em função do tempo de pulso do WC-FV-

FS71
Figura 23. Efeito da intensidade da corrente na cinética de degradação do cetoprofeno em
efluente por oxidação anódica73
Figura 24. Taxa de mineralização e eficiência da corrente de mineralização, em 120 minutos,
com base na densidade de corrente aplicada74
Figura 25. Gráfico de valores observados experimentalmente versus valores previstos pelo
modelo em relação a resposta de (a) % Degradação e (b) % Mineralização
Figura 26. Gráfico de Pareto para os resultados do planejamento composto central para (a) %
Degradação e (b) % Mineralização79
Figura 27. Gráfico da (a) superfície de resposta e (b) curva de nível da % de degradação para
as interações significativas entre j e [Fe ³⁺ :Citrato]80
Figura 28. Gráfico da (a) superfície de resposta e (b) curva de nível da % de mineralização
para as interações significativas entre j e [Fe ³⁺]81
Figura 29. Gráfico de valores observados experimentalmente versus valores previstos pelo
modelo em relação a resposta de (a) % Degradação e (b) % Mineralização
Figura 30. Gráfico de Pareto para os resultados do planejamento composto central para (a) %
Degradação e (b) % Mineralização85
Figura 31. Gráfico de (a) superfície de resposta e (b) curva de nível da % de degradação para
as interações significativas entre [Fe ³⁺] e [Fe ³⁺ :Citrato]86
Figura 32. Gráfico de (a) superfície de resposta e (b) curva de nível da % de mineralização
para as interações significativas entre j e [Fe ³⁺]86
Figura 33. Degradação comparativa de CET por PEOAs. (a) Variação da concentração
normalizada de CET com o tempo. (b) Porcentagem de degradação por tratamento
Figura 34. Análise cinética de pseudo-primeira ordem para degradação do cetoprofeno89
Figura 35. Eficiência de mineralização pelos tratamentos OA-H ₂ O ₂ , EF e FEF90
Figura 36. Eficiência de corrente de mineralização calculada versus o tempo de eletrólise91
Figura 37. Eficiência de remoção dos parâmetros turbidez, DBO e DQO no sistema e
tratamentos estudados
Figura 38. UT e classificação da toxicidade dos efluentes estudados, frente ao bioindicador
Artemia salina
Figura 39. Índice de Germinação (%) dos efluentes antes e pós-tratamento com WC e

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do fármaco cetoprofeno. 33
Tabela 2. Potenciais de redução padrão em meio aquoso dos agentes oxidantes mais
comumente relatados para a destruição de poluentes orgânicos
Tabela 3. Definição dos principais termos utilizados em testes de toxicidade46
Tabela 4. Classificação de toxicidade aguda para resíduos descartados no ambiente aquático.
Tabela 5. Concentrações médias (± desvio padrão) e eficiência de remoção (%) dos parâmetros
físico-químico dos efluentes de entrada e saída do wetland (sem adição do fármaco CET)57
Tabela 6. Níveis do planejamento e valores das variáveis com adição do ponto central para os
processos EF e FEF61
Tabela 7. Parâmetro físico-químicos a serem analisados e respectivos métodos
Tabela 8. Escala de toxicidade para bioensaio com sementes de Lactuca sativa
Tabela 9. Concentrações de cetoprofeno recuperada por extração em fase sólida72
Tabela 10. Resultado do delineamento composto central 2 ³ com as respostas de degradação e
mineralização para o processo eletro-Fenton
Tabela 11. Resultado do delineamento composto central 2 ³ com as respostas de degradação e
mineralização para o processo FEF82
Tabela 12. Resumo comparativo do processo de mineralização para os PEOAs estudados91
Tabela 13. Estimativas de custos operacionais para os tratamentos integrados WC com PEOA.
Tabela 14. Resultados de parâmetros físico-químicos dos efluentes e pós-tratamentos com
PEOAs

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AINEs	Anti-inflamatórios não esteroides
ANA	Agência Nacional das Águas
ANOVA	Análise de variância
BDD	Boron Doped Diamond / Diamante Dopado com Boro
CAS	Chemical Abstracts Service
CEs	Contaminantes emergentes
CE50	Concentração efetiva média
CE _{TOC}	Consumo energético
CENO	Concentração de efeito não observado
CEO	Concentração de efeito observado
CET	Cetoprofeno
CI	Carbono inorgânico
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CL ₅₀	Concentração Letal Média
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
CRA	Comprimento da radícula na amostra
CRC	Comprimento da radícula no controle negativo ()
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DCC	Delineamento composto central
DEG	Degradação
DQO	Demanda química de oxigênio
DL ₅₀	Dose letal média
DoE	Design of experiments
ECM	Eficiência da corrente de mineralização
EF	Eletro-Fenton
EFS	Extração em fase sólida
ETE	Estação de tratamento de esgoto
EUA	Estados Unidos da América
FEF	Fotoeletro-Fenton
Ι	Corrente total
ICR	Índice de crescimento radicular
IG	Índice de germinação

j	Densidade de corrente
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MIN	Mineralização
M.O.	Matéria orgânica
MSR	Método de superfície de resposta
NDIR	Detector de absorção infravermelho não dispersivo (sigla em inglês)
NKT	Nitrogênio total Kjeldahl
N-NH ₃	Amônia
NPOC	Carbono orgânico não purgável (sigla em inglês)
OA	Oxidação anódica
OA-H ₂ O ₂	Oxidação Anódica com Eletrogeração de Peróxido de Hidrogênio
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
OVAT	One variable at time
pKa	Constante de dissociação ácida
pН	Potencial hidrogeniônico
PEOA	Processos eletroquímicos de oxidação avançada
POA	Processo oxidativo avançado
PPCPs	Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Policloreto de vinila
\mathbb{R}^2	Coeficiente de correlação
SGA	Sementes germinadas na amostra
SGC	Sementes germinadas no controle negativos
SNSA	Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental
SST	Sólidos suspensos totais
t _p	Tempo de pico
TRH	Tempo de retenção hidráulica
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket / Reator de manta de lodo anaeróbia pós-fluxo
	ascendente
UT	Unidade tóxica
UV	Radiação ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta visível
WC	Wetlands construídos

WC-FH	Wetland	construído	de fluxo	horizontal	

- WC-FV *Wetland* construído de fluxo vertical
- WC-FV-FS Wetland construído de fluxo vertical com fundo parcialmente saturado

LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{16}H_{14}O_3$	Cetoprofeno
CO_2	Dióxido de carbono
Fe ²⁺	Íon ferroso
Fe ³⁺	Íon férrico
FeCl ₃	Cloreto férrico
$Fe_2(SO_4)_3$	Sulfato de ferro III
H_2O	Água
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Citrato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
P ₀	Intensidade do fóton incidente
Pt	Platina
HO ·	Radical hidroxila
HO_2	Radical hidroperoxila
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
O_2	Oxigênio
O ₃	Ozônio
°C	Graus Celsius
$\lambda_{máx}$	Comprimento de onda máximo
<i>k</i> _{ap}	Constante cinética de pseudo-primeira ordem
K _{ow}	Coeficiente de partição octanol água
pK _a	Constante de dissociação ácida
ZnSO ₄	Sulfato de zinco
t _{1/2}	Tempo de meia vida

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo Geral	21
2.2	Objetivos Específicos	21
3	REFERÊNCIAL BIBLIOGRÁFICO	22
3.1	Esgotamento Sanitário	22
3.1.1	Métodos de tratamento de esgoto	23
3.2	Contaminantes Emergentes	28
3.3	Fármacos no Meio Ambiente	
3.3.1	Cetoprofeno	32
3.4	Wetlands Construídos	34
3.5	Processos Oxidativos Avançados	
3.6	Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada	
3.6.1	Princípios dos métodos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton	41
3.7	Agentes Quelantes	44
3.8	Ecotoxicidade	45
3.8.1	Artemia salina	47
3.8.2	Lactuca sativa	49
3.9	Planejamento Estatístico de Experimentos	51
3.9.1	Delineamento composto central	52
4	MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1	Descrição da Área de Estudo	54
4.2	Wetland Construído de Fluxo Vertical com Fundo Saturado	55
4.3	Amostragem e Caracterização Físico-química do Efluente	57
4.4	Extração em Fase Sólida	58
4.5	Degradação do Cetoprofeno por PEOAs	59
4.5.1	Sistema eletroquímico	59
4.5.2	Planejamento experimental	60
4.6	Métodos Analíticos	61
4.6.1	Cromatografia líquida de alta eficiência	61
4.6.2	Determinação de carbono orgânico não-purgável	62
4.6.3	Cinética da reação	63
4.6.4	Eficiência da corrente de mineralização e consumo energético	63

4.6.5	Análises físico-químicas	64
4.6.6	Actinometria química	65
4.7	Ensaios de Toxicidade	65
4.7.1	Toxicidade aguda em Artemia salina	65
4.7.2	Toxicidade aguda em Lactuca sativa	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	Ocorrência de Cetoprofeno no Efluente da ETE Los Angeles	68
5.1.1	Remoção de cetoprofeno pelo tratamento UASB	69
5.1.2	Remoção de cetoprofeno pelo sistema wetlands construídos	70
5.2	Determinação do Tempo de Pico para Coleta	71
5.3	Influência da Densidade de Corrente na Degradação	72
5.4	Planejamento Composto Central 2 ³ para o Processo eletro-Fenton	75
5.5	Planejamento Composto Central 2 ³ para o Processo fotoeletro-Fento	on81
5.6	Avaliação Comparativa dos Processos Eletroquímicos de Oxidação A	Avançada
	87	
5.6.1	Avaliação da degradação de cetoprofeno	
5.6.2	Avaliação comparativa da eficiência de mineralização	
5.7	Avaliação econômica dos processos combinados	92
5.8	Resultados dos Parâmetros Físico-Químicos	94
5.9	Avaliação da Ecotoxicidade Aguda	96
5.9.1	Ecotoxicidade em Artemia salina	97
5.9.2	Ecotoxicidade em Lactuca sativa	
5.10	Sistema Integrado Wetland Construído e Processo Fotoeletro-Fentor	n 101
6	CONCLUSÃO	
REFE	RÊNCIAS	
APÊNI	DICE A - Concentração de Cetoprofeno (ng/L) detectado em águas resi	duais, água
superfi	icial e água potável	124

1 INTRODUÇÃO

Imprescindível para manter os ciclos de vida, para a biodiversidade e sobrevivência das espécies e para o desenvolvimento de países, a água pode ser considerada um recurso de caráter econômico, ecológico e social. Por isso, a contaminação dos recursos hídricos por uma ampla gama de compostos, chamados contaminantes emergentes (CEs), tornou-se uma questão de crescente preocupação nos últimos anos (ALEXA et al., 2022; GIBSON et al., 2023; KUMAR et al., 2023; YU et al., 2024).

Principalmente de natureza orgânica, esses contaminantes ocorrem normalmente em concentrações residuais na faixa de partes por trilhão (ng L⁻¹) a partes por bilhão (μ g L⁻¹). Embora essas concentrações sejam consideravelmente baixas, CEs apresentam ser uma ameaça potencial, tanto a nível ecológico como na saúde humana, devido sua natureza persistente e seu potencial de bioacumulação (BOLONG et al., 2009; ROUT et al., 2021).

Nesse cenário, os produtos farmacêuticos são uma classe estruturalmente diversa de contaminantes emergentes que foram identificados como os principais compostos orgânicos presentes no ambiente aquático (AHMED et al., 2017; PARIDA et al., 2021; SHAHID et al., 2021; SOUZA et al., 2022). Entre a gama de medicamentos existentes, os anti-inflamatórios não esteroides (AINEs) recebem mais atenção devido ao seu grande consumo para fins terapêuticos (KOLTSAKIDOU et al., 2019; PAPAGEORGIOU; KOSMA; LAMBROPOULOU, 2016) e, consequentemente, sua presença generalizada em esgotos, águas superficiais e subterrâneas (MOLNAROVA et al., 2024).

Quimicamente denominado ácido 2-(3-benzofenil)propiônico, o cetoprofeno (CET) é relatado como um dos AINEs mais identificados em ambientes aquáticos (AHMED et al., 2017; ALKIMIN et al., 2020). Com efeito anti-inflamatório, analgésico e antipirético, este fármaco é usado em uma ampla variedade de doenças inflamatórias agudas e crônicas, podendo ser comprado sem receita médica (KUCZYNSKA; NIERADKO-IWANICKA, 2022; MADIKIZELA; MUTHWA; CHIMUKA, 2014; RENÇBER; KARAVANA; ÖZYAZICI, 2009; TYUMINA et al., 2023), o que contribui para a frequência de detecção em matrizes ambientais.

A rota mais comum pela qual esses contaminantes e seus metabólitos entram no ambiente é por meio da descarga das Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs). A complexidade de muitos de seus ingredientes ativos faz com que os tratamentos convencionais não sejam eficientes em sua degradação (ATTIG et al., 2023). Ademais, ainda falta regulamentação da presença desses produtos nas matrizes aquáticas. Portanto, eles acabam sendo parcialmente removidos ou não removidos de forma alguma, e como efeito, são continuamente liberados no ambiente.

Necessário ainda destacar que, a ocorrência desses compostos em águas naturais é uma séria ameaça ao meio ambiente (MAKALA et al., 2021), podendo gerar desequilíbrios e causar efeitos genotóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (SALAH et al., 2023) em organismos nãoalvo. Diminuição de populações inteiras de peixes (KIDD et al., 2007), mexilhões (GILLIS et al., 2014) e aburtres (OAKS et al., 2004) já foram correlacionadas com a exposição desses organismos à resíduos de medicamentos.

Esses fatos estimularam pesquisas recentes para diferentes processos de remoção dessa nova classe de contaminantes. Nesse sentido, os *wetlands* construídos (WCs) têm se apresentado como uma solução alternativa muito popular e atraente, uma vez que os custos de construção, operação e manutenção são muito baixos (GIKAS et al., 2021), além de ser uma tecnologia ecologicamente correta. Estudos apontam que esses sistemas apresentam boa eficiência de remoção de contaminantes emergentes de águas residuais (ÁVILA et al., 2021; CHEN et al., 2016b; FRANCINI et al., 2018).

No entanto, a remoção completa de produtos farmacêuticos pela tecnologia acima mencionada, operando individualmente, continua sendo um desafio. Para esse propósito, a associação de diferentes tecnologias é uma alternativa visando tentar superar as deficiências de cada tratamento específico, objetivando uma remoção global. A implementação de Processos Oxidativos Avançados (POAs) como um pós-tratamento para WCs surge como uma combinação interessante (CASAS; MATAMOROS, 2021; SÁNCHEZ et al., 2023; SÁNCHEZ; RUIZ; SOTO, 2022).

Os POAs são caracterizados pela geração de radicais livres reativos, sobretudo o radical hidroxila (HO[•]), que oxidam os poluentes orgânicos convertendo-os em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (BRILLAS, 2022a). Esse grupo de processos químicos-oxidativos têm se destacado no tratamento de águas residuais devido a sua eficiência, gerando compostos com maior biodegradabilidade e menor toxicidade (SÁNCHEZ; RUIZ; SOTO, 2022). Entre os POAs, os sistemas eletroquímicos são considerados soluções promissoras, simples e versáteis para a remediação de águas residuais, devido às suas configurações e manuseio simples e alta eficiência (POYATOS et al., 2010; SIRÉS et al., 2014).

Neste contexto, soluções híbridas que integram técnicas químicas com processos biológicos, surgem como uma alternativa de tratamento promissora na remoção de resíduos farmacêuticos, podendo melhorar a qualidade dos efluentes e sua toxicidade. Contudo, a literatura sobre o sistema combinado WC+POA é escassa e pouco explorada em termos de eliminação de produtos farmacêuticos. E quando aplicado ao tratamento do composto foco deste estudo, o número reduz bruscamente.

Assim, este trabalho teve como intuito avaliar a combinação de um *wetlands* construído de fluxo vertical com processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs), em pH próximo do neutro, na remoção do fármaco cetoprofeno em águas residuais de uma Estação de Tratamento de Esgoto.

2 OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho de um sistema combinado de *Wetlands* construído de fluxo vertical com Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada na remoção do anti-inflamatório não esteroide Cetoprofeno em efluente de uma Estação de Tratamento de Esgoto, com pH próximo do neutro.

1.2 Objetivos Específicos

a) Avaliar se o sistema WC+PEOA em pH próximo do neutro promove a mineralização e degradação do Cetoprofeno.

b) Utilizar a ferramenta de planejamento estatístico de experimentos para investigar a influência de variáveis no processo.

c) Avaliar o custo energético e a eficiência de corrente de mineralização na remoção de Cetoprofeno pelos tratamentos eletroquímicos de oxidação avançada aplicados.

d) Avaliar se o sistema combinado reduz a toxicidade aguda no efluente frente aos bioindicadores *Artemia salina* e *Lactuca sativa*.

e) Verificar se o processo WC+PEOA melhoram a qualidade dos parâmetros físicoquímicos do efluente.

REFERÊNCIAL BIBLIOGRÁFICO 3

1.3 Esgotamento Sanitário

Segundo a Resolução Conama nº 430/2011, esgoto sanitário é a "denominação genérica para despejos líquidos residenciais, comerciais, águas de infiltração na rede coletora, os quais podem conter parcela de efluentes industriais e efluentes não domésticos" (BRASIL, 2011). Suas características variam quantitativa e qualitativamente, em função de diversas variáveis, incluindo hábitos culturais, o uso que se dá a água e até mesmo o clima (JORDÃO; PESSOA, 2011; SANTOS, 2019). Por isso, o esgoto sanitário pode ser considerado uma matriz complexa de poluentes e outros constituintes, formado por aproximadamente 99% de água e o restante por sólidos orgânicos e inorgânicos, que podem estar nas formas dissolvida, coloidal e em suspensão, e também por microrganismos (GUPTA et al., 2024; VON SPERLING, 1996).

Nesse sentido, a gestão de águas residuais e implantação de sistemas de esgotamento sanitário desempenham um papel significativo no desenvolvimento urbano sustentável, promovendo melhoria da saúde, aumento da expectativa de vida da população e preservação do meio ambiente. Por ser um ponto chave para a sadia qualidade dos recursos hídricos e do meio ambiente, o tema foi incluído no conjunto dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecido pela Organização das Nações Unidas (ONU). Dentre os dezessete ODS, o objetivo seis (Figura 1) busca assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todas as populações até o ano de 2030. Sua inserção é resultado da crescente presença da questão nas Conferências da ONU, no debate acadêmico e nas políticas públicas dos diversos países (IPEA, 2019).



Figura 1. Metas do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6 – Água potável e saneamento.

Fonte: Adaptado de (ALMAGRA, 2019).

O tratamento de esgotos é uma ferramenta básica para controlar poluentes e contaminantes que chegam aos corpos d'água e que podem comprometer a qualidade destes (PESCKE; PEREZ; MUELLER DE LARA, 2022), além de inibir vetores patogênicos e reduzir custos no setor da saúde pública (TONETTI et al., 2018).

Dados do Censo Demográfico de 2022 (IBGE, 2024) mostram que o serviço de esgotamento sanitário ainda representa um grande gargalo no Brasil. Somente 65,2% dos domicílios brasileiros estão conectados à rede de coleta de esgoto, existindo regiões nas quais seu lançamento ocorre de modo irregular nos corpos receptores, sem tratamento adequado. Além de contaminar o corpo hídrico, esse fator proporciona o contato dos despejos com a população, com a água de abastecimento e de irrigação (GUPTA et al., 2024; JORDÃO; PESSOA, 2011).

Portanto, é fundamental priorizar o tratamento de esgotos, com especial atenção à escolha de soluções alternativas para áreas em que não há sistemas de tratamento, visando a destinação adequada dos efluentes tratados que forem gerados.

1.3.1 Métodos de tratamento de esgoto

As técnicas de tratamento de efluentes são uma etapa fundamental para que ele seja direcionado aos corpos hídricos com uma menor carga de poluentes e um reduzido potencial tóxico. Basicamente, o tratamento compreende operações e processos biológicos e físico-químicos, usualmente denominados preliminar, primário, secundário e terciário.

As etapas de tratamento preliminar e primário empregam processos físicos para remover sólidos que podem prejudicar o desempenho adequado das unidades de tratamento subsequentes (JORDÃO; PESSOA, 2011; RIBEIRO et al., 2018). Mas, enquanto o tratamento preliminar, tipicamente composto por grades de barras e desarenadores, tem como principal objetivo a remoção de sólidos em suspensão grosseiros, o tratamento primário visa à remoção de sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica (GUPTA et al., 2019; VON SPERLING, 2007).

No tratamento secundário, predominam os processos biológicos, em que o principal objetivo é a remoção de matéria orgânica e, em alguns casos, de nutrientes como nitrogênio e fósforo (DOS SANTOS, 2007; VON SPERLING, 2007; VON SPERLING; CHERNICHARO, 2005). Nesta etapa, a degradação de poluentes orgânicos é alcançada a partir das reações bioquímicas realizadas por microrganismos, em condições controladas e intervalos de tempo menores do que nos sistemas naturais (GUPTA et al., 2024; VON SPERLING, 1996).

O tratamento terciário, por sua vez, tem como finalidade remover poluentes específicos (metais, compostos tóxicos, não-biodegradáveis, entre outros), além de realizar uma remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário (VON

SPERLING, 1996, 2007). No Brasil, este nível de tratamento é bastante raro, sendo o efluente predominantemente tratado até o nível secundário. O Quadro 1 descreve os principais processos de tratamento de esgoto utilizados no país.

Um estudo realizado pela Agência Nacional das Águas (ANA) com a parceria da Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental (SNSA), identificou o registro de 3.668 estações de tratamento em 2.007 municípios brasileiros. Este mesmo relatório apontou que, dentre a grande variedade de métodos de tratamento a nível secundário existentes, os reatores anaeróbios são a operação que prepondera no panorama brasileiro (Figura 2).





Apesar de não existir um método universal adequado para eliminar todos os poluentes dos efluentes, as Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) devem ser projetadas e operadas de forma a garantir um funcionamento eficaz (SOUZA; DUARTE; TINÔCO, 2021) e atender às exigências da legislação e à qualidade dos corpos receptores, conforme estabelecidos nas Resoluções CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005) e CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011). Contudo, estudos mostram que por vezes, os métodos de tratamento convencionais geram efluentes em desacordo com os padrões de lançamento estabelecidos pela legislação.

OLIVEIRA; VON SPERLING, (2007, 2008, 2011, 2005a, 2005b) analisaram a confiabilidade de 166 estações de tratamento de esgotos em operação no Brasil, considerando

Fonte: Adaptado de ANA (2020).

os seis processos de tratamento mais comuns. Os autores constataram que poucas ETEs, nas condições de operação avaliadas, seriam capazes de alcançar desempenhos confiáveis no cumprimento dos padrões estabelecidos. SILVA et al. (2022) avaliou o desempenho e confiabilidade de 18 estações de tratamento em Fortaleza compostos por reatores UASB (Upflow anaerobic sludge blanket/Reator anaeróbio de fluxo ascendente). Constatou-se que o desempenho dos reatores no atendimento aos padrões de descarte para os parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Sólidos Suspensos Totais (SST) não foi satisfatório. Estudos realizados em ETEs com lagoa facultativa seguida por lagoas de maturação (MACIEL et al., 2021) e Lodos Ativados com Aeração Prolongada (FERNANDES; DIAS, 2021) também apontaram a existência do esgoto tratado com parâmetros em desacordo com os padrões de lançamento.

Em contrapartida, alguns estudos (BRANDT et al., 2013; OLIVEIRA; VON SPERLING, 2007, 2008, 2009; VASSALLE et al., 2020) mostram que, em geral, a implementação de uma etapa complementar de pós-tratamento após o processo secundário resulta em uma melhora significativa na qualidade do efluente tratado.

Sistema de Tratamento	Descrição	Vantagens	Desvantagens	Eficiência de remoção	Tipos
Lagoas de estabilização	Sistemas de tratamento biológico em que a estabilização da matéria orgânica (transformação do material orgânico presente na água residuária em produtos mineralizados) é realizada pela oxidação bacteriológica (oxidação aeróbia ou fermentação anaeróbia) e/ou redução fotossintética das algas. Podem ser classificadas quanto ao suprimento de oxigênio em: convencional (O_2 é fornecido pelas algas) ou aeradas artificialmente (O_2 é fornecido pelo uso de aeradores).	 Simplicidade e eficiência do processo; Baixo custo de construção, operação e manutenção; Baixa exigência de mão de obra técnica. 	 Requer uma grande área de terreno; Pode produzir odores indesejáveis; Requer tratamento ou polimento para atender os padrões de lançamentos locais. 	 80%-90% de M.O.; 80%-85% de SST; 90%-99% organismos coliformes. 	 Lagoa facultativa; Lagoa anaeróbia; Lagoa estritamente aeróbia; Lagoa aerada; Lagoa de maturação; Lagoa de polimento.
Lodos ativados	Amplamente utilizado, em nível mundial, para o tratamento de águas residuárias domésticas e industriais, em situações em que uma elevada qualidade do efluente é necessária e a disponibilidade de área é limitada (elevadas vazões). No processo, o esgoto afluente e o lodo ativado são intimamente misturados, agitados e aerados para posterior separação dos lodos ativados do esgoto. A maior parte do lodo ativado separado é recirculada para o processo, enquanto uma fração menor é removida para tratamento específico. O esgoto tratado escoa pela canaleta vertedora do decantador onde ocorre a separação, constituindo o efluente final.	 Método de tratamento altamente eficiente; Requer pouca área de terra; Aplicável a pequenas comunidades para tratamento em escala local e a grandes cidades para tratamento em escala regional. 	 Alto custo; Requer área de disposição de lodo; Exige mão de obra tecnicamente qualificada para operação e manutenção, devido ao maior grau de mecanização em comparação com outros sistemas de tratamento, o que resulta em uma operação mais sofisticada. Necessidade de completo controle de laboratório diário. 	• 70%-95% de M.O.; • 85%-95% de SST; • 90%-96% organismos coliformes.	 Lodos ativados por aeração convencional; Lodos ativados por aeração prolongada; Lodos ativados de fluxo intermitente; Lodos ativados com remoção biológica.

Quadro 1. Descrição dos principais sistemas de tratamento de esgoto secundário no Brasil.

Biofilmes	Processo caracterizado pela	• Reatores compactos;	• Formação do biofilme	• 65%-95% de M.O.;	 Filtros biológicos
	alimentação e percolação contínua	• Alta velocidade de	sobre o meio suporte requer	• 65%-92% de SST;	(alta e baixa carga);
	através do meio suporte, sobre o qual	sedimentação, melhorando	um tempo inicial longo;	• 80%-90% organismos	 Biodiscos;
	ocorre o crescimento bacteriano na	a clarificação externa;	• Controle da espessura do	coliformes.	 Biofiltros aerados.
	forma de uma película fixa. O esgoto	• Grande transferência de	biofilme é difícil;		
	passa sobre a população microbiana	massa, resultando em	• Crescimento excessivo do		
	aderida, promovendo o contato entre	conversão de matéria	biofilme causa o		
	os microrganismos e o material	orgânica;	carregamento do meio		
	orgânico, de modo que o líquido escoa	• Baixa formação de lodo	suporte para fora do reator;		
	rapidamente pelo meio suporte, mas a	excedente.	• Distribuidores para		
	matéria orgânica fica retida tempo		fluidizar o sistema podem		
	suficiente para sua estabilização.		apresentar um custo		
			elevado e problemas de		
			entupimento.		
Sistema anaeróbios	Realizado principalmente por meio	• Método de tratamento	Microrganismos	• 55%-75% de M.O.;	 Tanque séptico;
	dos biodigestores, esse processo	eficaz e de alto	anaeróbios são susceptíveis	• 65%-80% de SS;	 Filtro anaeróbio;
	consiste na conversão da matéria	desempenho;	a problemas de toxicidade;	• 80%-90%	 Lagoas anaeróbias;
	orgânica em compostos mais simples	• Baixa produção de	• Na ausência de lodo de	organismos coliformes.	• Reator anaeróbio de
	e degradáveis e em biogás (metano e	sólidos;	semeadura, a partida do		manta de lodo e fluxo
	gás carbônico). A digestão anaeróbia,	• Baixo consumo de	processo pode ser lenta;		ascendente.
	realizada por diversos grupos de	energia;	• Usualmente requer pós-		
	organismos anaeróbios que assimilam	 Baixa demanda de área; 	tratamento;		
	e destroem simultaneamente a matéria	• Baixos custos de	• Pode produzir odores		
	orgânica, em ausência de oxigênio	implantação;	indesejáveis e efluente com		
	dissolvido, depende de seu	• Tolerância a elevadas	aspecto desagradável.		
	confinamento em um sistema fechado,	cargas orgânicas;			
	em condições favoráveis às reações	• Aplicabilidade em			
	inerentes ao processo bioquímico.	pequena e grande escala.			

Fonte: CHERNICHARO et al. (2018); CORNELLI et al. (2014); UNEP (1997); VON SPERLING (2007, 2016a, 2016b); VON SPERLING; CHERNICHARO (2002, 2005). M.O. = matéria orgânica; SST = sólidos suspensos totais.

1.4 Contaminantes Emergentes

Até pouco mais de duas décadas atrás, a preocupação com a qualidade da água era focada principalmente nos contaminantes responsáveis por cor, odor, turbidez e na presença de microrganismos (CARTAXO et al., 2020). Contudo, estudos revelam a presença de novas classes de poluentes ao longo do ciclo hidrológico, incluindo águas subterrâneas, cursos de água superficiais e efluentes de estações de tratamento de águas residuais.

Essas espécies químicas são denominadas contaminantes emergentes (CEs) e como qualquer outro poluente convencional, resultam de atividades domésticas, comerciais, industriais e agrícolas (CHAGAS; MANGAS; SILVA, 2023; SANTOS et al., 2023a). Principalmente de natureza orgânica, os CEs ocorrem normalmente em concentrações residuais na faixa de partes por trilhão (ng L⁻¹) a partes por bilhão (μ g L⁻¹), e tem se tornado uma questão mundial de crescente preocupação ambiental devido aos impactos que podem ocasionar na saúde e sustentabilidade do ecossistema (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; SÁNCHEZ et al., 2023).

Estudos recentes revelaram que quando os CEs são descartados no ambiente aquático sem qualquer tratamento ou tratamento parcial, eles representam um risco significativo para o ecossistema aquático (CHEN et al., 2016a; PARIDA et al., 2021; XIANG et al., 2021). Além disso, a "baixa concentração" e diversidade desses contaminantes, não apenas dificultam os procedimentos de detecção e análise, mas também representam desafios significativos para processos de tratamento de água e esgoto (CARTAXO et al., 2020; RODRIGUEZ; SANTOS; ROMERO, 2011).

Fazem parte desse grupo os produtos farmacêuticos e hormônios, produtos de higiene pessoal, surfactantes, drogas ilícitas, nanomateriais, adoçantes artificiais, pesticidas, retardadores de chama, subprodutos de processos de desinfecção de água e microplásticos (AHMED et al., 2017; KUMAR et al., 2022; ROUT et al., 2021).

São introduzidos no ambiente aquático a partir de diferentes rotas (Figura 3), incluindo fontes pontuais, como esgoto municipal, águas residuais industriais, aterros sanitários, e fontes não pontuais, como escoamento agrícola, lavagem de estradas e contaminação subterrânea (BOLONG et al., 2009; PARIDA et al., 2021). Altamente persistentes no ambiente aquoso, tendem a bioacumular, isto é, concentram-se nos organismos vivos e a biomagnificar, tornando-se mais concentradas a montante na cadeia alimentar (GIBSON et al., 2023; LI et al., 2015).



Figura 3. Diagrama esquemático com fontes e fluxos potenciais para contaminação de águas subterrâneas e superficiais por contaminantes emergentes.

Fonte: Adaptado de LAPWORTH et al. (2012); SANTOS et al. (2023a).

Assim, por não serem facilmente removidos nos processos convencionais de tratamento de água ou esgoto (BOLONG et al., 2009; DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011; SHAHID et al., 2021), são continuamente descarregados no meio ambiente através das ETEs. Como resultado, cada vez mais os poluentes emergentes são detectados, isolados ou em seus produtos de transformação, nos recursos hídricos como a água subterrânea e superficial, podendo atingir o sistema de abastecimento de água potável, chegando aos consumidores (PARIDA et al., 2021; SANTOS et al., 2023a; TRÖGER et al., 2020).

Associado a isso, não existe uma legislação reguladora para monitoramento sobre o descarte e concentração máxima permitida desses compostos no meio ambiente (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). No Brasil, as legislações de potabilidade da água (Portaria GM/MS Nº 888/21), de padrões de classificação dos corpos hídricos (Resolução CONAMA 357/05) e de lançamento de efluentes (Resolução CONAMA 430/11) também não estabelecem limites para esses poluentes emergentes (BRASIL, 2005, 2011, 2021).

E, embora as concentrações desses compostos sejam consideravelmente baixas, por serem persistentes no ambiente, a exposição prolongada tem o potencial de causar efeitos adversos na biota aquática e, portanto, podem ter impacto na saúde dos humanos (AHMED et al., 2017; PARIDA et al., 2021). Em alguns casos, podem alterar o funcionamento metabólico e hormonal de animais e seres humanos (KUMAR et al., 2023; ROUT et al., 2021). Neste contexto, o conhecimento das características desses contaminantes não regulamentados e a busca por novas tecnologias de tratamento é de extrema importância.

1.5 Fármacos no Meio Ambiente

Produtos farmacêuticos constituem um grande e diversificado grupo de compostos criados e utilizados para produzir efeitos biológicos específicos nos organismos, seja no tratamento ou na prevenção de doenças em humanos e animais (KHASAWNEH; PALANIANDY, 2021). Anualmente, milhares de toneladas de substâncias farmacologicamente ativas (naturais ou sintéticos) são usadas para melhorar a saúde e prevenir, curar e tratar doenças (AFONSO-OLIVARES; SOSA-FERRERA; SANTANA-RODRÍGUEZ, 2017; CHAFI; AZZOUZ; BALLESTEROS, 2022; SINGH et al., 2014; THALLA; VANNARATH, 2020).

Entre a crescente classe de contaminantes emergentes, os produtos farmacêuticos merecem destaque, pela expansão em termos de quantidade e variedade de novas moléculas ativas. Mundialmente, aproximadamente 3000 compostos de diferentes estruturas químicas são utilizados como medicamento e a taxa de consumo tem aumentado a cada ano (AYDIN; AYDIN; ULVI, 2019). Segundo o último Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico publicado no Brasil (ANVISA, 2024), há 1.913 diferentes princípios ativos registrados no país, tendo o mercado brasileiro apresentado um aumento de 1,03% em embalagens comercializadas no ano de 2023 comparado ao ano anterior.

Constituem esse grupo os anti-inflamatórios, antibióticos, analgésicos, contraceptivos, betabloqueadores, antiepilépticos, hormônios esteróides e reguladores lipídicos do sangue (ANDRADE et al., 2024; THALLA; VANNARATH, 2020).

Pesquisas indicam que em torno de 80% de todos os medicamentos consumidos são eliminados do corpo inalterados (CARTAXO et al., 2020). A metabolização incompleta desses fármacos em animais e humanos causa sua excreção no sistema de esgoto, seja como compostos originais ou como derivados (THALLA; VANNARATH, 2020). Por isso, a automedicação aliada à facilidade de aquisição de produtos farmacêuticos resulta no aumento da concentração dessas substâncias no ambiente (KUMAR et al., 2023; SANTOS et al., 2023a).

Junto a isso, sabe-se que os produtos farmacêuticos são desenvolvidos para serem biologicamente ativos e persistentes, a fim de manter sua atividade terapêutica em humanos e na fauna (KHASAWNEH; PALANIANDY, 2021). Nesse sentido, suas propriedades físico-químicas, como polaridade, volatilidade, lipofilicidade, persistência e adsorção, afetam sua taxa de remoção durante os processos convencionais de tratamento em ETEs (MAJUMDER; GUPTA; GUPTA, 2019; SÁNCHEZ; RUIZ; SOTO, 2022).

Como resultado do consumo excessivo, excreção dos compostos e seus metabólitos por humanos e animais, descarte inadequado de medicamentos vencidos ou não utilizados e tecnologias de tratamento ineficientes, substâncias ativas contidas em produtos farmacêuticos são frequentemente detectadas em águas residuais e ambientes aquáticos (KUMAR et al., 2023; SCHWARTZ et al., 2021). O tipo e as concentrações no ambiente variam entre regiões do mundo, dependendo do consumo e padrões de uso, classes de produtos farmacêuticos mais frequentemente utilizadas no país, bem como a localização de fontes pontuais, como instalações de produção farmacêutica (DUAN et al., 2013; OHORO et al., 2019).

A pandemia da COVID-19 também contribuiu significativamente para o aumento das concentrações de medicamentos nos corpos d'água, como analgésicos e anti-inflamatórios, devido a intensificação no consumo (LOPEZ-HERGUEDAS et al., 2023; PACHECO et al., 2021). Quando comparados antes (2018-2019) e durante (2020-2022) a pandemia, foi evidenciado um aumento de aproximadamente 70% nas concentrações dessas classes de fármacos nos esgotos sanitários ao redor do mundo (ANDRADE et al., 2024).

Entre os grupos de medicamentos farmacêuticos, os anti-inflamatórios não esteroides (AINEs) estão entre os mais amplamente utilizados a nível mundial. Isso se deve ao fato de que eles são usados para doenças e sintomas altamente prevalentes entre a população em geral e serem de fácil acesso, podendo ser comprados sem receita médica (PAÍGA et al., 2019; SINGH et al., 2014). Com ação anti-inflamatória, analgésica e antipirética, essa classe teve o maior tamanho de mercado em 2020, totalizando 48,2 bilhões de dólares (RASTOGI; TIWARI; GHANGREKAR, 2021). Estima-se que durante 2024 e 2032 o mercado global de medicamentos anti-inflamatórios não esteroides exiba uma taxa de crescimento anual composta de 4,69% (GLOBE NEWSWIRE, 2023).

Alguns exemplos comuns de AINEs incluem cetoprofeno, naproxeno, diclofenaco e ibuprofeno. Normalmente usados para tratar várias condições, incluindo dores de cabeça, cólicas menstruais, dor de dente, dor muscular e inflamação, osteoartrite, artrite reumatoide, entre outros, vem recebendo grande interesse de pesquisa devido ao seu alto consumo mundial e suas propriedades físico-químicas e toxicológicas relatadas (ASCAR et al., 2013; IZADI et al., 2020; PETRIE; CAMACHO-MUÑOZ, 2021; SINGH et al., 2014).

Projetados contra a degradação biológica para que possam manter sua estrutura química, pesquisas revelam sua presença, e de seus metabólitos, nos efluentes e matrizes aquáticas. Diclofenaco foi encontrado em águas superficiais de países como África do Sul, Alemanha, Paquistão e Brasil, com concentração variando de 1,1 a 193,0 μ g L⁻¹ (SANTOS et al., 2023b). Concentrações de ibuprofeno foram relatadas em estudos no Brasil, na Espanha e Grécia (FLORIPES et al., 2018; GÓMEZ et al., 2007; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2010).

A entrada contínua destes compostos no ambiente pode levar a efeitos ecotoxicológicos,

como danos morfológicos, metabólicos, alteração comportamental e até alterações sexuais (CARTAXO et al., 2020; OHORO et al., 2019). Por exemplo, alguns AINEs foram associados a diminuição da frequência cardíaca em peixes e malformação congênita em seus embriões (SCHWARTZ et al., 2021).

Em razão da sua persistência ambiental e dos possíveis efeitos causados ao meio ambiente e à saúde humana, existe uma crescente preocupação quanto à descoberta de novas tecnologias, associadas ou não às técnicas convencionais, que sejam eficientes na remoção desses contaminantes.

1.5.1 Cetoprofeno

O cetoprofeno (Figura 4), um derivado do ácido propiônico, é um medicamento antiinflamatório não-esteroidal amplamente utilizado na medicina humana e veterinária, devido seus efeitos anti-inflamatórios, analgésicos e antipiréticos. Quimicamente denominado ácido 2-(3-benzofenil)-propiônico, este composto foi originalmente sintetizado no ano de 1967, tendo sido inicialmente aprovado para uso clínico em 1973 (KANTOR, 1986; KUCZYNSKA; NIERADKO-IWANICKA, 2022; RENÇBER; KARAVANA; ÖZYAZICI, 2009).



Fonte: Elaborado pela autora.

Entre os anti-inflamatórios não esteroides, CET é um dos mais consumidos devido sua rápida absorção, metabolismo simples e eficácia de sua atividade (KUCZYNSKA; NIERADKO-IWANICKA, 2022; WANG et al., 2018). Em 2015, foram contabilizadas cerca de 25.400 prescrições de cetoprofeno na Inglaterra (ALKIMIN et al., 2020). Em 2017, foram registradas 147.971 prescrições nos EUA (PREIGSCHADT et al., 2022). No Brasil, ocupou a 35^a posição em termos de quantidade comercializada, no ano de 2023 (ANVISA, 2024).

O CET é prescrito no tratamento de distúrbios musculoesqueléticos, incluindo a artrite reumatoide, osteoartrite, espondilite anquilosante, assim como para aliviar diversas outras manifestações, como dores de cabeça, dentárias e abdominais, febre, sintomas de gripe e resfriado, entre outras (KUCZYNSKA; NIERADKO-IWANICKA, 2022; TYUMINA et al., 2023). Na medicina veterinária, pesquisas relatam sua utilização em reabilitação pós-operatória

em cachorros (RAVURI et al., 2022), para reduzir febres e inflamações em bovinos (DE KOSTER et al., 2022) e no tratamento de lesões em tartarugas marinhas (HARMS et al., 2021).

Farmaceuticamente, está disponível nas formas de cápsula, comprimido, solução, solução injetável, supositório e gel tópico. A Tabela 1 destaca as principais características físico-químicas e farmacocinéticas do CET.

Tabela 1. Propriedades do fármaco cetoprofeno.

Propriedade	Descrição
Fórmula molecular	$C_{16}H_{14}O_3$
Número CAS ¹	22071-15-4
Peso molecular	254,28 g mol ⁻¹
Contante de dissociação pKa	4,45 (água, 20 °C)
$\log K_{\rm ow}$	3,11
Solubilidade em água	51 mg L ⁻¹ (em 22 °C)
Densidade	0,44 g ml ⁻¹
Faixa de fusão	94 °C a 97 °C
Características físicas	Pó cristalino, branco ou quase branco
Dosagem máxima	300 mg/pessoa/dia
Meia vida em água (t _{1/2})	360 horas
Fator de bioconcentração	1.00 L kg ⁻¹

¹Número de registro do serviço de resumo químico

Fonte: ANVISA (2019); CHEMSPIDER (2022); UFAM (2022).

Entre 65 e 80% da dose administrada de cetoprofeno são excretados na forma inalterada e de seus metabólitos (HANAFIAH et al., 2023; SHOHIN et al., 2012), fazendo com que seja frequentemente detectado em diferentes sistemas ambientais ao redor do mundo, conforme indicado na Figura 5. Em um estudo, WANG et al. (2018) analisou publicações de 2010 a 2017, identificando a presença do fármaco em matrizes ambientais de 25 países. Por exemplo, SPONGBERG et al. (2011) relataram um nível de 10 mg L⁻¹ de cetoprofeno em águas superficiais da Costa Rica (EUA). LINDQVIST; TUHKANEN; KRONBERG (2005) encontraram 1,2 mg L⁻¹ de cetoprofeno em águas residuais afluentes na Finlândia. Um estudo realizado na África (KERMIA; FOUIAL-DJEBBAR; TRARI, 2016) mostrou que CET era presente em concentrações de 273 ng L⁻¹ na água potável da torneira. Estudos publicados na literatura nos quais foram identificados resíduos de cetoprofeno em ambientes aquáticos é apresentado no Apêndice A.



Figura 5. Detecção de cetoprofeno em ambientes aquáticos ao redor do mundo.

Fonte: Elaborado pela autora.

Também já foi demonstrado que este AINE possui efeitos ecotoxicológicos sobre diversos organismos. RANGASAMY et al. (2018) apontaram que o fármaco causa anormalidades em embriões de Zebrafish (*Danio rerio*) e altera as respostas bioquímicas e antioxidantes dos peixes adultos. ALKIMIN et al. (2020) avaliou a resposta de plantas da espécie *Lemna minor* quando expostas a diferentes concentrações de CET, identificando alterações em todas as atividades enzimáticas das plantas. Perturbações no funcionamento do sistema reprodutivo do crustáceo *Ceriodaphnia dubia* foram relatadas em estudo conduzido por MENNILLO et al. (2018). De modo geral, os resíduos de cetoprofeno no ambiente aquático apresentam um risco potencial para espécies aquáticas não-alvo (PRÁŠKOVÁ et al., 2013).

Dado sua presença no ecossistema, a falta de padrões de qualidade ambiental estabelecido para controle e seus efeitos ambientais, cetoprofeno é considerado um contaminante de preocupação emergente, existindo a necessidade de compreensão de seus efeitos no ambiente e de desenvolvimento de tecnologias de descontaminação para a sua remoção eficaz.

1.6 Wetlands Construídos

Os *Wetlands* construídos (WC) são sistemas de tratamento projetados para replicar os processos físicos, químicos e biológicos encontrados em pântanos naturais, porém em um ambiente mais controlado (GHIMIRE et al., 2019; MATAMOROS; RODRÍGUEZ; BAYONA, 2017). Esses sistemas aproveitam os processos naturais que envolvem a vegetação de áreas

úmidas, os solos e as comunidades microbianas para o tratamento de águas residuais (SALAH et al., 2023). Destacam-se por sua simplicidade, pelo potencial de remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada, pelo baixo custo em manutenção e necessidade de operação mínima. Permitem a reutilização da água para irrigação, além de criar ecossistemas biodiversos, proporcionando o tratamento de esgoto ambientalmente amigável (DE OLIVEIRA et al., 2019; SANTOS et al., 2020).

No Brasil, as primeiras experiências com o uso de solução baseada na natureza do tipo WC começaram no ano de 1980, ganhando maior intensidade a partir do ano 2000 com o estudo de diferentes modalidades para o tratamento de esgotos sanitários e águas residuais de diversas origens (SEZERINO et al., 2015; SEZERINO; PELISSARI, 2021a).

A classificação proposta (Figura 6) para os diferentes modelos centra-se no escoamento do esgoto afluente no módulo, podendo dar-se de forma superficial, em que o esgoto submetido ao tratamento fica exposto à atmosfera, ou de maneira subsuperficial, onde o nível do efluente é mantido abaixo da superfície do meio nos leitos, sem que haja contato com atmosfera (MATAMOROS; SALVADÓ, 2012; SEZERINO; PELISSARI, 2021a). Os sistemas de escoamento subsuperficial podem ainda ser classificados de acordo com a direção do fluxo, em vertical (WC-FV) e horizontal (WC-FH), dependendo da direção que o efluente se move através do meio filtrante plantado (MALYAN et al., 2021). Quando dois ou mais desses WCs são combinados, tem-se os chamados sistemas híbridos, cuja variação é de acordo com as necessidades de tratamento do efluente (CASAS; MATAMOROS, 2021; PARDE et al., 2021).





Fonte: Adaptado de SEZERINO et al. (2015).

As diferentes configurações podem operar com variações de dimensionamento, saturação de fundo, espécies de plantas, materiais do substrato e tempo de retenção hidráulica

36

(TRH) (MALYAN et al., 2021). Independentemente de seu design, os mecanismos de remoção, apesar de complexos e múltiplos, são semelhantes e incluem filtração, sedimentação, sorção (adsorção e absorção), degradação microbiana (aeróbica, anaeróbica e anóxida), oxidação-redução, fitorremediação e volatilização (OVERTON et al., 2023; SÁNCHEZ; RUIZ; SOTO, 2022).

Apesar de inicialmente terem sido projetados para remover nutrientes (nitrogênio e fósforo), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos totais em suspensão e bactérias (GHIMIRE et al., 2019), estudos relataram a capacidade de WC em remover contaminantes emergentes (ÁVILA et al., 2021; ZHANG et al., 2018). GIKAS et al. (2021) avaliaram a remoção de seis poluentes emergentes, sendo quatro ésteres de ftalato, um retardante de chamas e um estimulante, em três WC-FH e três WC-FV, com diferentes configurações. Os resultados mostraram uma variação de 72,2-99,9% na remoção, nos três WC-FH analisados, e de 63,6-99,5% nos outros três WC-FV. BAYATI et al. (2021) verificaram a ocorrência de uma grande variabilidade na remoção de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs), dependendo das propriedades físicas e químicas das moléculas, com 4,7-96,7% para antibióticos, 5-86% para antidepressivos e anticonvulsivantes, 3,5-88% para AINEs, 29-77% para β -bloqueadores e estatinas e 5,5-94% para outros tipos de PPCPs.

Esses resultados indicam que projetos de *wetland* podem ser eficazes para remoção de contaminantes emergentes, inclusive produtos farmacêuticos. Visando aumentar o desempenho desses sistemas no tratamento de CEs, pesquisadores tem explorado sua associação com outras tecnologias, como exemplo, os processos oxidativos avançados. Nesse contexto, LANCHEROS et al. (2019) utilizaram um WC-FH como tratamento secundário de águas residuais, seguido por ozonização como um tratamento terciário, e obtiveram um aumento de 92% para 94% e 83% para 96% na remoção de ibuprofeno e naproxeno, respectivamente. A combinação dessas tecnologias tem se apresentado como uma solução promissora para eliminar contaminantes emergentes com destaque para os medicamentos presentes em águas residuais (SÁNCHEZ et al., 2023) apesar de ainda pouco explorada ou apenas testadas em escala laboratorial.

1.7 Processos Oxidativos Avançados

Diante das limitações dos tratamentos biológicos convencionais para contaminantes emergentes, os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como um método promissor para tratar uma ampla gama de poluentes tóxicos. Os POAs são processos físico-químicos capazes de destruir ou transformar CEs resistentes aos tratamentos convencionais, reduzindo a
toxicidade e/ou convertendo-os em substâncias mais prontamente biodegradáveis (NASCIMENTO et al., 2017; SÁNCHEZ; RUIZ; SOTO, 2022).

Comumente empregam agentes oxidantes químicos, na presença de um catalisador apropriado (íons metálicos, semicondutores) e/ou luz ultravioleta (UV) para oxidar ou degradar o poluente de interesse (BRILLAS, 2022a; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; MACHULEK et al., 2012; MACHULEK JR. et al., 2013; MAHTAB; FAROOQI; KHURSHEED, 2021). No geral, um processo oxidativo avançado típico pode ser representado genericamente como:

POAs
$$\rightarrow$$
 HO[•] $\xrightarrow{\text{poluente}}$ CO₂ + H₂O + íons inorgânicos

Essas tecnologias são consideradas métodos poderosos, promissores e ambientalmente amigáveis para a degradação de contaminantes emergentes e seus resíduos na água (ALIZADEH FARD; BARKDOLL, 2018; BRILLAS, 2020). Suas principais vantagens incluem a capacidade de mineralização completa do contaminantes, com sua transformação química e não apenas troca de fase; a possibilidade de uso combinado com outros processos de tratamento; normalmente não geram lodos, o que evita a necessidade de processos de tratamento ou disposições posteriores; melhora das qualidades físico-químicas e organolépticas da água (MACHULEK JR. et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2017; POYATOS et al., 2010).

Além disso, podem ser classificados como homogêneos, tais como H_2O_2 e O_3 , ou heterogêneos, com a utilização de óxidos ou metais, sendo que ambos podem ser conduzidos com ou sem o uso de radiação UV (MACHULEK et al., 2012; MACHULEK JR. et al., 2013; RIBEIRO; NUNES, 2021). Alguns exemplos comuns de POA são ozonização, Fenton homogêneo convencional, foto-Fenton, oxidação eletroquímica, fotocatálise heterogênea.

Embora os diferentes tipos utilizem mecanismos de ativação e sistemas de reagentes diferentes, todos eles apresentam a característica comum da produção *in situ de* radicais livres. Essas espécies são oxidantes fortes que podem iniciar os processos para degradar os poluentes resultando em CO₂, água e compostos inorgânicos, ou pelo menos sua transformação em compostos orgânicos menos nocivos (BRILLAS, 2022a; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; POYATOS et al., 2010).

O radical hidroxila (HO[•]) destaca-se entre as espécies reativas por ser o segundo agente oxidante mais forte conhecido, atraindo grande interesse nos POAs. Seu elevado potencial, comparado a outros importantes oxidantes (Tabela 2), permite a oxidação de uma ampla gama de substâncias. Ademais, apresenta características vantajosas, como facilidade de produção, alta velocidade de reação e baixa seletividade (BRILLAS, 2020, 2022a; BRILLAS; SIRÉS;

OTURAN, 2009; SIRÉS; BRILLAS, 2021).

Agente oxidant	e E ⁰ (V)
Flúor (F ₂)	3,05
Radical hidroxil	a (HO [•]) 2,80
Radical sulfato (SO ₄ ·) 2,60
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidr	rogênio (H ₂ O ₂) 1,76
Íon permanganat	to (MnO_4^-) 1,67
Dióxido de cloro	0 (ClO ₂) 1,57
Ácido hipocloro	so (HOCl) 1,45
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio molect	ular (O ₂) 1,23
Bromo (Br ₂)	1,06

Tabela 2. Potenciais de redução padrão em meio aquoso dos agentes oxidantes mais comumente relatados para a destruição de poluentes orgânicos.

Fonte: Adaptado de BRILLAS; SIRÉS; OTURAN (2009); LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN(1993).

A oxidação de um composto orgânico pelo radical hidroxila podem ocorrer por abstração de hidrogênio de carbono alifático (Equação 1), adição a ligações duplas e anéis aromáticos (Equação 2 e 3) e transferência de elétrons (Equação 4) (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; MACHULEK JR. et al., 2013).

$HO' + RH \rightarrow H_2O + R'$	Equação 1
$HO^{\bullet} + H_2C = CH_2 \rightarrow X_2C(OH) - C^{\bullet}X_2$	Equação 2
$\text{HO}^{\bullet} + \text{Ar-H} \rightarrow \text{HOAr-X}^{\bullet}$	Equação 3
$HO^{\bullet} + RH \rightarrow HO^{-} + XR^{+\bullet}$	Equação 4

Essas reações envolvem, resumidamente, duas etapas: a geração de radicais como intermediários transitórios, que passarão por outras reações, e resultarão em produtos correspondentes à degradação oxidativa molécula inicial (BRILLAS, 2022b; MACHULEK et al., 2012; MACHULEK JR. et al., 2013). Contudo, apesar do alto potencial de oxidação, as taxas cinéticas de interações entre os radicais e os compostos orgânicos dependem da afinidade destes compostos pelo oxidante (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

1.8 Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada

Nos últimos anos, uma variedade de POAs baseados na tecnologia eletroquímica foram desenvolvidos como novos métodos de tratamento para a eliminação de uma ampla gama de

compostos orgânicos. Os chamados processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOA) têm ganhado cada vez mais atenção como uma abordagem promissora e confiável, principalmente pela possibilidade de aplicação na remoção de contaminantes mesmo em baixas concentrações (ALIZADEH FARD; BARKDOLL, 2018; MOREIRA et al., 2017).

Os PEOAs se destacam pela grande robustez e capacidade de obter uma mineralização muito eficiente de espécies orgânicas, além de alta eficiência energética, compatibilidade ambiental operando em condições amenas (temperatura e pressão ambiente) com segurança, versatilidade, facilidade de automação e fácil manuseio devido ao equipamento simples necessário (BRILLAS, 2020; GARCIA-SEGURA et al., 2012; SOUZA et al., 2022). Na remediação de efluentes aquosos, destacam-se pela não formação de odores fortes, desobrigação de adição de produtos químicos durante o tratamento, tempos curtos de detenção do efluente e desempenho confiável para uma ampla variedade de compostos tóxicos (FENG; LI, 2003; NASCIMENTO et al., 2017).

Os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) já foram aplicados no tratamento de vários AINEs, incluindo o cetoprofeno (DOMÍNGUEZ et al., 2010; FENG et al., 2014; NADAIS et al., 2018; SOUZA et al., 2022). A Figura 7a mostra os resultados de uma busca usando a palavra-chave "*electrochemical advanced oxidation processes*", indicando 499.135 publicações nos últimos 10 anos. Isso reflete o crescimento do interesse em PEOAs, dadas as características únicas e a versatilidade de aplicação. A Figura 7b apresenta a distribuição anual ao longo dos dez anos, dessas tecnologias aplicadas ao fármaco Cetoprofeno.





Fonte: Elaborado pela autora, a partir de dados obtidos em https://app.dimensions.ai.

Nesses processos, espécies reativas são geradas via eletricidade na superfície do ânodo ou cátodo a partir de precursores já contidos no eletrólito (SOUZA et al., 2022). As espécies geradas podem degradar poluentes orgânicos diretamente, ser ativados pela interação com luz UV ou por outros oxidantes, melhorando a degradação obtida durante a tratamento (ALIZADEH FARD; BARKDOLL, 2018).

O pioneiro e mais simples PEOA é a oxidação anódica (OA), no qual os compostos orgânicos são destruídos pela oxidação direta ou mediada no ânodo da célula eletrolítica. Quando realizado com geração catódica de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), o processo é chamado de OA com H₂O₂ eletrogerado (OA-H₂O₂) (BRILLAS, 2020). A produção eletroquímica de H₂O₂ com a adição de um catalisador de ferro (Fe²⁺, Fe³⁺ ou óxidos de ferro) ao efluente é conhecida como processo eletro-Fenton (EF). Sua capacidade de degradação de poluentes orgânicos foi melhorada pela combinação com radiação UV, correspondendo ao chamado método fotoeletro-Fenton (FEF) (BRILLAS, 2020; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; MOREIRA et al., 2017). Os processos EF e FEF serão abordados no tópico 3.6.1.

Um aumento acentuado no número de estudos dessas três tecnologias avançadas pode ser observado na Figura 8, evidenciado pelo número de publicações da comunidade científica no período de 2015 a 2024. Destaque para a oxidação anódica, considerada o mais popular PEOA. Mais de 50% dos artigos publicados nos últimos dez anos são dedicados a esse PEOA.



Figura 8. Distribuição de publicações no período de 2015 a 2024, com destaque para porcentagem dedicadas às técnicas eletroquímicas: oxidação anódica, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton.

Fonte: Elaborado pela autora, a partir de dados obtidos em https://app.dimensions.ai.

Importante destacar que, a eficiência da degradação no PEOAs é dependente do tipo de material constituinte do eletrodo, da sua estrutura morfológica e da natureza de seus constituintes. Apesar de muitas vantagens, os custos relacionados ao fornecimento elétrico, a baixa condutância de muitas águas residuais exigindo a adição de eletrólitos e a perda de

atividade e encurtamento da vida útil do eletrodo por incrustação devido à deposição de material orgânico em sua superfície, podem ser considerados os pontos fracos da técnica (SIRÉS et al., 2014).

1.8.1 Princípios dos métodos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton

Entre os processos eletroquímicos de oxidação avançada, aqueles baseados em Fenton têm se mostrado mais eficazes para atingir a degradação rápida e completa de contaminantes orgânicos alvo (SIRÉS; BRILLAS, 2021).

O processo Fenton (Reação de Fenton, 1894) foi um dos primeiros POAs a ser desenvolvido. O sistema é constituído por íons ferrosos (Fe²⁺), utilizado como catalisador, e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como agente oxidante (MAHTAB; FAROOQI; KHURSHEED, 2021; SIRÉS et al., 2014). Sua aplicação se destaca devido sua simplicidade, natureza econômica, e rápida cinética e alto poder de oxidação (PERALTA-HERNÁNDEZ et al., 2006).

O mecanismo clássico do processo Fenton é uma reação redox simples na qual Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} e H_2O_2 é reduzido a íon hidróxido e ao radical hidroxila (Equação 5). O radical hidroxila gerado pode reagir com Fe^{2+} , formando íons férricos (Equação 6) (CASADO, 2019; MACHULEK JR. et al., 2013):

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-}$	Equação 5
$\mathrm{HO}^{\bullet} + \mathrm{Fe}^{2+} \rightarrow \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{HO}^{-}$	Equação 6

Os íons férricos podem reagir com o peróxido de hidrogênio formando íons ferrosos e radicais livres (peroxil), de modo que a reação do radical HO₂[•] com Fe³⁺ promove a formação de Fe²⁺ e O₂ (Equações 7 e 8) (AHILE et al., 2020a; MARTÍNEZ-PACHÓN et al., 2021).

$\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{H}^+ + \mathrm{HO}_2^{\bullet}$	Equação 7
$\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{HO}_{2}^{\bullet} \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{O}_{2} + \mathrm{H}^{+}$	Equação 8

Contudo, o consumo de íons ferrosos é mais rápido do que a regeneração, sendo que a adição de quantidades relativamente grandes e essencialmente estequiométricas de Fe²⁺ pode ser necessária para degradar o poluente de interesse (MACHULEK JR. et al., 2013). Outras limitações associadas ao processo envolvem a exigência de uma faixa estreita de pH (2,5 - 3,0), grande produção de lodo de ferro durante o processo, o que representa problemas adicionais de separação e descarte, tratamento, e a formação de intermediários recalcitrantes que inibem a

mineralização completa (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2012; PERALTA-HERNÁNDEZ et al., 2006).

O poder de oxidação do método Fenton pode ser significativamente melhorado pela combinação com a eletroquímica. O processo eletro-Fenton (EF) é baseado na produção eletroquímica de H₂O₂ no cátodo a partir da redução de dois elétrons de O₂, como gás puro ou injeção de ar, geralmente em um cátodo carbonáceo, conforme reação descrita abaixo (Equação 9) (CARDOSO et al., 2024; DENG; BRILLAS, 2023).

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$
 Equação 9

Subsequentemente, o íon Fe^{2+} adicionado como catalisador, reage com H₂O₂ para produzir o radical hidroxila e íon Fe^{3+} , conforme reação de Fenton (Equação 5) (SIRÉS; BRILLAS, 2021). Os íons férricos formados são reduzidos eletroquimicamente para regenerar íons ferrosos que podem catalisar ainda mais a reação de Fenton (Equação 10) (NADAIS et al., 2018):

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$
 Equação 10

Um esquema geral de um reator de tanque indiviso cilíndricos de vidro em escala de bancada, com as principais reações, é mostrado na Figura 9. Em uma célula indivisa, os poluentes orgânicos podem ser oxidados simultaneamente por diferentes oxidantes gerados no ânodo (SIRÉS; BRILLAS, 2021). Uma agitação vigorosa dos efluentes é necessário para maximizar o transporte de massa de reagentes, para a reatividade mais rápida. A distância entre o ânodo e o cátodo deve ser curta (< 2 cm) para minimizar a queda ôhmica com a consequente economia de energia (BRILLAS, 2020).

A natureza dos eletrodos determina a capacidade oxidativa do sistema eletrolítico. Variáveis experimentais como corrente aplicada, concentração de reagentes e composição da matriz também influenciam o poder de oxidação do sistema eletrolítico e permitem estabelecer as melhores condições de operação.

Para atingir alta eficiência de eletrogeração de H₂O₂, o contato entre cátodo, oxigênio e água deve ser maximizado. Por isso, cátodos porosos como eletrodos de difusão de gás carbonopolitetrafluoroetileno (PTFE) são preferidos para eletrogeração de peróxido (MOREIRA et al., 2017; SIRÉS; BRILLAS, 2021). O uso de cátodos de carbono é de interesse porque o carbono não é tóxico, tem boa estabilidade, condutividade e resistência química (NADAIS et al., 2018). Os ânodos são preferencialmente eletrodos estáveis e quimicamente inertes, feitos de metais



Figura 9. Reator aberto e agitado em escala de bancada usado para o tratamento com as principais reações que ocorrem nos eletrodos.

Fonte: Adaptado de BRILLAS (2014); CASADO (2019).

Como a eletricidade pode ser obtida a partir de fontes de energia limpas e a EF não utiliza reagentes perigosos, este método é considerado ecologicamente correto. Mas sua eficiência pode ser melhorada combinando-o com a irradiação simultânea da solução por luz ultravioleta (UV), correspondendo ao chamado método fotoeletro-Fenton (BRILLAS, 2014). Irradiação UVA ($\lambda = 315-400$ nm), UVB ($\lambda = 285-315$ nm) e UVC ($\lambda < 285$ nm) fornecidas por lâmpadas artificiais como fontes de energia são comumente empregadas (BRILLAS, 2014, 2022a).

Nessas condições, há o aumento da geração de HO[•] devido à fotólise de [Fe(OH)]²⁺ (Equação 11), e simultaneamente, produção de íon ferroso por fotólise do íon férrico (Equação 12) (DELGADO-VARGAS et al., 2022; SIRÉS; BRILLAS, 2021).

$$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h_{0}} Fe^{2+} + HO^{\bullet}$$
Equação 11

$$R(CO_{2})-Fe^{3+} + h_{0} \rightarrow R(^{\bullet}CO_{2}) + Fe^{2+} \rightarrow ^{\bullet}R + CO_{2}$$
Equação 12

Apesar do FEF apresentar como principal desvantagem para a aplicação do procedimento em escala industrial o alto custo elétrico das lâmpadas UV utilizadas nele (BRILLAS, 2014, 2020), estudos têm confirmado a viabilidade de EF e FEF para remover poluentes. Todavia, como a matriz da amostra de águas residuais reais é complexa devido à presença de substâncias orgânicas e inorgânicas e suas características variáveis, pesquisas adicionais devem ser realizadas para explorar o desenvolvimento de protocolos de degradação de PEOAs em águas residuais reais (BRILLAS, 2014, 2022a; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

1.9 Agentes Quelantes

Apesar das vantagens dos processos baseados na reação Fenton, a exigência de ambiente ácido é uma das principais limitações para sua aplicação em matrizes reais. Isso porque, se o processo for desenvolvido em um pH superior aos níveis ideais, o ferro férrico pode precipitar na forma de óxidos de ferro, interrompendo o ciclo do ferro (AN et al., 2023; DENG; BRILLAS, 2023).

Todavia, dependendo do pH natural do efluente, isso requer acidificação até valor de pH ideal para a reação e posterior neutralização dos resíduos para descarga no meio ambiente (AHILE et al., 2020b). Por isso, além de exigir o uso de grandes quantidades de produtos químicos, o que aumentará os custos do tratamento, essas etapas tornarão o processo complexo e prejudicial ao meio ambiente (GOMES JÚNIOR et al., 2020; JIMÉNEZ-BAMBAGUE; MADERA-PARRA; MACHUCA-MARTINEZ, 2023).

Uma estratégia para superar essa desvantagem envolve o uso de quelatos de ferro para solubilizar o Fe³⁺ por complexação, possibilitando a execução da reação dentro de uma ampla faixa de pH (AHILE et al., 2020b; RASTOGI; TIWARI; GHANGREKAR, 2021).

Existem muitos compostos que são considerados agentes quelantes. Todavia, para uso no sistema é importante considerar sua toxicidade e biodegradabilidade, capacidade quelante, força da ligação metal-ligante e toxicidade do complexo formado ao adotar um ligante (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014).

Os complexos Fe(III)–oxalato, Fe(III)–citrato, Fe(III)–tartarato e Fe(III)–malato foram apontados como alguns dos principais complexos de ferro, se destacando pela alta absorção na região UV-Vis e aumento nos rendimentos quânticos para geração de Fe²⁺ (ABRAHAMSON; REZVANI; BRUSHMILLER, 1994; DELGADO-VARGAS et al., 2022; KATSUMATA et al., 2006; MOREIRA et al., 2015; RODRÍGUEZ et al., 2009; ZUO1; HOLGNÉ, 1992).

O uso do complexo de citrato férrico, preparado *in situ* através da adição de citrato a sais de ferro, já demonstrou ser viável em valores de pH mais elevados para processos baseados em Fenton (AHMED; GOGINA; MAKISHA, 2024; GOMES JÚNIOR et al., 2020; LIU et al., 2018; SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007; SUN; PIGNATELLO, 1993).

O ácido cítrico, ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico (C₆H₈O₇), se destaca como agente quelante pela sua biodegradabilidade e disponibilidade, podendo ser facilmente extraído de diversos resíduos orgânicos, especialmente das indústrias de alimentos cítricos (DELGADO-VARGAS et al., 2022). Os complexos de citrato férrico podem facilmente gerar Fe²⁺ e espécies reativas de oxigênio. A Figura 10 esquematiza a produção de radical hidroxila através de processos foto redox de complexos Fe(III)-citrato.

Figura 10. Principais reações fotoquímicas no sistema Fe(III)-citrato.



Fonte: FENG et al. (2012).

1.10 Ecotoxicidade

A presença de substâncias tóxicas em corpos de água representa um risco aos organismos aquáticos e para o meio ambiente como um todo. Por exemplo, substâncias farmacêuticas, incluindo o CET, podem permear membranas biológicas, acumular-se dentro de organismos e induzir efeitos ecotoxicológicos, mesmo em baixas concentrações (ROGOWSKA; ZIMMERMANN, 2022; TYUMINA et al., 2023).

Além disso, durante o processo de tratamento por POAs, as estruturas das moléculas são quebradas. Para garantir que o efluente tratado não causará danos ao meio ambiente é necessário a realização de estudos toxicológicos.

De maneira geral, um teste de toxicidade avalia a resposta de um organismo a uma dose de determinada substância química ou agente físico. O ensaio é o resultado da interação entre a substância e o sistema biológico e depende das propriedades químicas do composto, da sua concentração, duração e frequência da exposição ao tóxico e sua relação com o ciclo de vida do corpo (LIWARSKA-BIZUKOJC, 2022; POMPÊO; MOSCHINI-CARLOS; LÓPEZ-DOVAL, 2022; SOBRERO; RONCO, 2004). Simplificadamente, o procedimento consiste em expor os organismos-testes a diferentes concentrações de amostra e observar e quantificar os efeitos produzidos sobre eles.

Nesse sentido, os testes podem ser classificados em agudos e crônicos. A toxicidade aguda refere-se aos efeitos nocivos causados quando o tóxico é liberado em um único evento e rapidamente absorvido (FERREIRA, 2003; WANG; WANG, 2021). Ao contrário, a crônica examina os efeitos de longo prazo da exposição prolongada a um estressor, sendo caracteriza por respostas subletais em vez de letalidade imediata (PAROLINI, 2020). Os parâmetros mais frequentemente utilizados nos testes de toxicidade estão descritos na Tabela 3.

Considerando que os corpos hídricos constituem os principais receptores de contaminantes, ensaios de ecotoxicidade são muito aplicados no monitoramento ambiental e na avaliação da toxicidade potencial. Associados às análises físico-químicas, que identificam e quantificam as concentrações das substâncias tóxicas, esses testes permitem avaliar a qualidade das águas e a carga poluidora presente nos efluentes (COSTA et al., 2008; POMPÊO; MOSCHINI-CARLOS; LÓPEZ-DOVAL, 2022). Os efeitos agudos normalmente se apresentam no ambiente aquático quando há despejo indevido de poluentes químicos e/ou efluentes em corpos hídricos.

Parâmetro	Definição	Tempo de exposição
Dose Letal Média (DL ₅₀)	Dose de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do teste.	24 a 96 h
Concentração Letal Média (CL ₅₀)	Concentração de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste.	24 a 96 h
Concentração Efetiva Média (CE ₅₀)	Concentração de amostra que causa um efeito agudo (imobilidade, por exemplo) a 50% dos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste.	24 ou 48 h
Concentração de Efeito não Observado (CENO)	Maior concentração de agente tóxico que não causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste.	7 dias
Concentração de Efeito Observado (CEO)	Menor concentração de agente tóxico que causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste.	7 dias

Tabela 3. Definição dos principais termos utilizados em testes de toxicidade.

Fonte: COSTA et al. (2008).

Os resultados desses testes apresentam uma relação inversa com a toxicidade, ou seja, valores numéricos menores indicam maiores níveis de toxicidade. Para simplificar a comparação e estabelecer uma relação direta, normalmente são recalculados em unidades tóxicas (UT).

$$UT = \frac{1}{CL_{50}} x100$$
 Equação 13

Em 2003, PERSOONE et al. (2003) introduziram a classificação da toxicidade da água e das águas residuais, no qual as amostras de água residuais podem ser classificadas em cinco categorias com base no valor de UT.

Classe	Unidade Tóxica (UT)	Toxicidade
Classe I	< 0,4	Sem toxicidade aguda
Classe II	0,4 < UT < 1	Toxicidade aguda leve
Classe III	1 < UT < 10	Toxicidade aguda
Classe IV	10 < UT < 100	Toxicidade aguda alta
Classe V	UT > 100	Toxicidade aguda muito alta

Tabela 4. Classificação de toxicidade aguda para resíduos descartados no ambiente aquático.

Fonte: PERSOONE et al. (2003).

Diversas espécies (por exemplo, bactérias, algas, crustáceos, peixes) podem ser utilizadas em testes de toxicidade, fornecendo informações valiosas para avaliar e caracterizar os efeitos agudos e crônicos de diferentes agentes tóxicos em corpos receptores (LIWARSKA-BIZUKOJC, 2022; MAGALHÃES; FERRÃO FILHO, 2008). Para fornecer respostas biológicas, essas espécies, denominadas bioindicadores, devem apresentar algumas características: elevada disponibilidade e abundância; ter ampla distribuição; seletividade constante e elevada aos contaminantes; facilidade de cultivo; e facilidade de adaptação às condições de laboratório (POMPÊO; MOSCHINI-CARLOS; LÓPEZ-DOVAL, 2022).

Recomenda-se que o efeito tóxico de uma amostra seja avaliado em mais de um bioindicador, preferencialmente de diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar, considerando as variações de sensibilidade que diferentes organismos apresentam em relação às substâncias químicas.

1.10.1 Artemia salina

A *Artemia salina*, popularmente conhecido como camarão de salmoura, é um invertebrado pertencente aos ecossistemas marinhos amplamente utilizado para avaliar a toxicidade de um grande número de contaminantes diferentes. Este microcrustáceo habita ambientes salinos, como lagos salinos permanentes e lagoas costeiras, sendo fisiologicamente capaz de tolerar grandes mudanças na salinidade, composição iônica, temperatura e tensão de oxigênio (EL FELS; HAFIDI; OUHDOUCH, 2016; KALČÍKOVÁ; ZAGORC-KONČAN; GOTVAJN, 2012; NUNES et al., 2006).

Durante o ensaio com *Artemia salina*, larvas (náuplios) são expostas à substância de teste. Após a exposição, a mortalidade das larvas é monitorada e correlacionada com a toxicidade da amostra (SILVA; SILVA, 2023).

Este bioensaio é reconhecido como uma abordagem de triagem eficaz, pois suas larvas são sensíveis a uma variedade de compostos tóxicos. Dentre as principais vantagens estão o baixo custo, baixa complexidade analítica e necessidade de pequenas quantidades de amostras, viabilizando a sua aplicação. Além disso, a facilidade de manipulação das larvas e a capacidade de avaliar várias amostras simultaneamente também contribuem para sua ampla aceitação na comunidade científica

Atualmente, vários testes de toxicidade com esse organismo estão disponíveis, incluindo métodos de curto (até 24 horas) e longo prazo (até 14 dias de duração) (LIBRALATO et al., 2016). As etapas de um ensaio de toxicidade em *Artemia* sp. de curto prazo estão mostradas na Figura 11.





Fonte: Elaborado pela autora.

Esse bioindicador ganhou popularidade como um organismo usado em ecotoxicologia devido o bom conhecimento de sua biologia e ecologia; sua alta disponibilidade durante todo o ano; custo-efetividade; fácil manipulação e manutenção em condições de laboratório; pequeno tamanho corporal permitindo acomodação em pequenos béqueres ou microplacas; e alta adaptabilidade a várias condições de teste (ATES et al., 2013; LIBRALATO et al., 2016; MARTINS et al., 2021). Ademais, por ser amplamente utilizado como alimento vivo para peixes e outros crustáceos, seus ovos (cistos) podem ser encontrados em lojas de aquarismo em estado metabolicamente inativo, podendo ser conservado por longos períodos quando mantidos desidratados (PINO PÉREZ; LAZO, 2010; SALAY et al., 2024).

Náuplios de *Artemia salina* foram usados para testar a toxicidade de uma ampla gama de produtos. Um estudo realizado por XU et al. (2015) investigou os possíveis efeitos tóxicos do triclosan e do triclo-carban neste biodincador. Os testes de toxicidade aguda, expressos em CL_{50} em 24 horas, mostraram que o triclo-carban ($CL_{50} = 17,8 \ \mu g \ L^{-1}$) foi mais tóxico do que o triclosan ($CL_{50} = 171,1 \ \mu g \ L^{-1}$). Importante destacar que os resultados em CL_{50} exprimem uma relação inversa a toxicidade. *Artemia salina* também foi utilizada em pesquisas para avaliar a toxicidade de águas residuais (KRISHNAKUMAR et al., 2007; MORAIS et al., 2019).

O bioensaio de toxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*) é considerado uma maneira simples, rápida, confiável e sensível de avaliar o risco ambiental potencial. Pode ser aplicado para avaliação da toxicidade de compostos solúveis puros, provenientes de águas superficiais (lagos, rios), águas subterrâneas, águas para consumo humano, águas residuais domésticas e industriais, bem como lixiviados de solos, sedimentos, lodos ou outras matrizes sólidas (BAGUR-GONZÁLEZ et al., 2011; CHAN-KEB et al., 2022; SOBRERO; RONCO, 2004).

As razões para seu uso como bioensaio são a alta sensibilidade, germinação rápida, germinação uniforme, baixo custo associado, não necessita de equipamentos sofisticados e alta disponibilidade (LYU et al., 2018; MARCU; CRISTEA; DARABAN, 2013).

Apesar de não ser uma espécie representativa dos ecossistemas aquáticos, as informações geradas a partir deste teste fornecem dados sobre o possível efeito de contaminantes nas comunidades vegetais próximas às margens de corpos d'água contaminados (PINTO et al., 2014; SOBRERO; RONCO, 2004). Além disso, a alface é considerada o vegetal mais importante no grupo de vegetais folhosos. Os contaminantes podem ser absorvidos pelas raízes e posteriormente transportados e acumulados nas folhas, representando um risco potencial para a saúde humana quando esta cultura folhosa é irrigada com água recuperada (PONCE-ROBLES et al., 2022).

As metodologias que utilizam este bioindicador avaliam os efeitos tóxicos dos contaminantes sobre a germinação de sementes e alongamento das raízes, de 72 a 120 horas de exposição (Figura 12). A avaliação do desenvolvimento da radícula e do hipocótilo (Figura 13) constituem indicadores representativos para determinar a capacidade de estabelecimento e desenvolvimento da planta, sendo os pontos finais para a avaliação dos efeitos citotóxicos (SOBRERO; RONCO, 2004).



Figura 12. Representação esquemática do ensaio de toxicidade em Lactuca sativa.

Fonte: Elaborado pela autora.

Essa metodologia tem sido amplamente utilizada para testar a toxicidade em função de sua simplicidade, agilidade, fácil reprodutibilidade e custo reduzido. O bioindicador *L. sativa* também é mais sensível à inibição do alongamento da raiz por contaminantes do que outras espécies de plantas, como pepino, rabanete, trevo vermelho, trigo, acelga suíça e espinafre (BAUTISTA; FISCHER; CÁRDENAS, 2013; THOMAS et al., 1986).

Figura 13. Etapas da germinação da semente de Lactuca sativa durante o teste, com a morfologia das plântulas.



Fonte: Adaptado de SOBRERO; RONCO (2004).

Diversos estudos utilizam os ensaios de toxicidade com o bioindicador *Lactuca sativa*. RAMÍREZ-MORALES et al. (2024) avaliaram águas residuais de granjas suínas na Costa Rica, no qual foram detectados oito compostos farmacêuticos usados na medicina veterinária. Resultados dos testes ecotoxicológicos indicaram que 86% dos efluentes exibiram valores de inibição do índice de germinação acima de 90% para *Lactuca sativa*. O índice de germinação (%) é usado para avaliar a fitotoxicidade do adubo porque indica os efeitos da toxicidade na germinação das sementes e no crescimento das culturas. EL FELS; HAFIDI; OUHDOUCH (2016) discorre que os altos valores de IG (%) estão relacionados com a redução das substâncias tóxicas. De acordo com YOUNG et al. (2012), é considerada tóxica a amostra que inibiu o crescimento das sementes com resultado de IG abaixo de 80%.

1.11 Planejamento Estatístico de Experimentos

O design experimental e a otimização são ferramentas usadas para examinar sistematicamente diferentes tipos de problemas que surgem dentro de uma pesquisa (LUNDSTEDT et al., 1998). Por meio desses instrumentos, um ou um conjunto de testes são estabelecidos e conduzidos, de modo que as mudanças sejam sistematicamente feitas nas variáveis de um processo, para observar as mudanças correspondentes nas respostas (REKAB; SHAIKH, 2005).

A abordagem tradicional de otimização, conhecida como OVAT (one variable at time), é um método intuitivo no qual varia-se um fator por vez, enquanto mantém os outros fixos (REKAB; SHAIKH, 2005; WEISSMAN; WEISSMAN; ANDERSON, 2014). Entretanto, quando o número de variáveis é elevado, a abordagem OVAT não é apropriada. Isso porque, através desse método, raramente é possível identificar as interações entre os fatores estudados e encontrar o verdadeiro ponto ótimo (GORBOUNOV et al., 2022).

Portanto, quando vários fatores em diferentes níveis estão envolvidos no experimento, é necessário um planejamento eficaz e eficiente para alcançar resultados ótimos. Nesse sentido, o uso do planejamento estatístico de experimentos (DoE), é uma estratégia que permite avaliar desenvolver, melhorar e otimizar processos nos quais uma resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis (BA; BOYACI, 2007; LUNDSTEDT et al., 1998; WEISSMAN; WEISSMAN; ANDERSON, 2014). Ao variar simultaneamente os parâmetros, é possível obter uma quantidade máxima de "informações" através de um número reduzido de experimentos, minimizando tempo, custo e até mesmo a poluição ambiental (MOUSAVI; TAMIJI; KHOSHAYAND, 2018).

Portanto, um DoE apropriado tem que ser meticulosamente elaborado antes da condução dos experimentos (GORBOUNOV et al., 2022). Um estudo de otimização, além de analisar os efeitos de as variáveis independentes, gera um modelo matemático que descreve os processos. Para tanto, deve-se primeiramente definir o objetivo e determinar os parâmetros independentes e seus níveis. Posteriormente selecionar o design experimental e por fim, obter o gráfico de superfície de resposta e de contorno da resposta como uma função dos parâmetros

independentes e determinação dos pontos ótimos (BA; BOYACI, 2007; FUKUDA et al., 2018; LEE, 2019).

1.11.1 Delineamento composto central

O Delineamento Composto Central (DCC) é uma das metodologias de superfície de resposta mais amplamente utilizadas. Caracterizada pela sua simplicidade e robustez, essa ferramenta de otimização requer poucos ensaios para sua realização (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2001; MOUSAVI; TAMIJI; KHOSHAYAND, 2018).

Esse design foi introduzido por Box e Wilson, em 1951, como uma alternativa ao design fatorial de nível completo (BOX; WILSON, 1951). No projeto fatorial completo de três níveis (Figura 14a), os fatores são variados em três níveis (-1, 0 e +1 representando, respectivamente, mínimo, média e máximo). O DCC (Figura 14b) estende o design fatorial adicionando pontos centrais e pontos axiais (HANRAHAN et al., 2005; NAIR; MAKWANA; AHAMMED, 2014).

Figura 14. Domínio experimental do (**a**) delineamento fatorial completo de três níveis (n = 27; $c_p = 1$) (**b**) delineamento composto central (n = 17; $c_p = 3$), em que n = número de experimentos; c_p é o número de réplicas no ponto central.



Fonte: NAIR; MAKWANA; AHAMMED (2014).

Como uma técnica multivariada de segunda ordem (quadrática), o delineamento composto central consiste em três componentes (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2014; CALADO; MONTGOMERY, 2003):

(a) pontos de design fatorial de dois níveis, incluindo todas as combinações possíveis entre as variáveis de níveis superior e inferior (+1 e -1). Os pontos fatoriais têm um papel importante na estimativa dos efeitos principais, efeitos de interação linear e efeitos quadráticos;

(b) pontos axiais, fixados axialmente a uma distância α do centro para gerar termos quadráticos;

(c) pontos centrais, representados com o nível "0", que representam termos replicados.

Pontos centrais fornecem uma estimativa boa e independente do erro experimental. Eles são usados para gerar termos do modelo quadrático e analisar o efeito de interação quadrática entre os fatores.

Considerando esses pontos, o número de experimentos projetados pelo CCD pode ser calculado a partir da expressão (Equação 14):

$$\mathbf{n} = k^2 + 2k + c_{\rm p}$$
Equação 14

sendo que n é o número total de experimentos, k é o número de fatores estudados e c_p é o número de réplicas.

O design composto central fornece eficiência bastante alta para até cerca de cinco ou seis fatores (SZPISJÁK-GULYÁS et al., 2023), e requer 5 níveis para cada um dos fatores selecionados, codificados por $-\alpha, +\alpha, -1$, 0 e +1 (α indica o grau de rotabilidade).

Os resultados experimentais obtidos são analisados usando o procedimento de regressão de superfície de resposta do sistema de análise estatística (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2014). Ao estimar a curvatura da superfície de resposta, o modelo resultante fornece valores numéricos para as principais variáveis e seus efeitos de interação. Esse processo visa alcançar a solução ótima, que maximiza os resultados do sistema (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2001; MOUSAVI; TAMIJI; KHOSHAYAND, 2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

1.12 Descrição da Área de Estudo

O *wetland* construído de fluxo vertical com fundo parcialmente saturado (WC-FV-FS) está localizado na Estação Municipal de Tratamento de Esgoto Los Angeles (ETE Los Angeles), no município de Campo Grande, Mato Grosso do Sul (Figura 15). Inaugurada em 2008, a ETE Los Angeles (latitude 20°33'28.8"S e longitude 54°39'35.7"W) é responsável por tratar aproximadamente 90% do esgoto do município, incluindo o lixiviado produzido pelo aterro sanitário municipal, que corresponde ao longo do dia a 1,0% do efluente total (CAVALHERI et al., 2023).





O sistema de funcionamento da ETE consiste em três etapas (Figura 16), com diferentes níveis de tratamento, sendo o principal feito por reatores de manta de lodo anaeróbia pós-fluxo ascendente (UASB, em inglês), com capacidade operacional de 1080 L s⁻¹.

A primeira etapa compreende um tratamento preliminar, em que o efluente passa por um sistema de gradeamento para retirada de sólidos grosseiros e segue para um desarenador para retirada de partículas de areia e demais sólidos. Na etapa seguinte, o efluente é distribuído entre doze reatores UASB, com capacidade individual de 90 L s⁻¹ e tempo de detenção de oito horas, para um tratamento anaeróbio. Por fim, é realizado um tratamento físico-químico através de um floco decantador, onde é dosado antiespumante e cloreto férrico (FeCl₃) para permitir o processo de decantação de partículas, além de inibir odores do tratamento anaeróbio (MAZUCATO et al., 2020).





Fonte: Elaborado pela autora.

O efluente tratado é lançado no Rio Anhanduí, classificado, segundo o CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), como um rio de classe IV.

1.13 Wetland Construído de Fluxo Vertical com Fundo Saturado

O *wetland* construído de fluxo vertical utilizado nesse estudo possui uma área superficial de 12 m² e 85 cm de altura total, sendo os últimos 40 cm saturados com efluente. Opera em fluxo descendente, com carga hidráulica de 128 mm d⁻¹ de efluente da própria estação de tratamento de esgoto. O sistema recebe o efluente de um dos reatores UASB, encaminhado por meio de uma caixa de distribuição. A Figura 17 esquematiza o sistema *wetland* construído de fluxo vertical na ETE Los Angeles, com as setas indicando a distribuição do efluente do reator UASB até o WC-FV-FS.

O fundo parcialmente saturado promove condições anaeróbicas na zona da raiz, que são propícias ao crescimento de microrganismos anaeróbicos. Esses microrganismos são altamente eficazes na remoção de poluentes e nutrientes (MIGUEL et al., 2024).



Figura 17. Esquema do wetland construído na ETE Los Angeles.

Fonte: Elaborado pela autora.

O WC-FV-FS foi plantado com a macrófita *Heliconia psittacorum*. Tem como meio filtrante uma primeira camada de 20 cm de brita nº 0 (5 a 12 mm) para evitar erosão, seguida por uma segunda camada de 40 cm de areia grossa, responsável pela maior parte do tratamento, e uma camada de 25 cm de brita nº 1 (12,5 a 22 mm) na parte inferior (Figura 18).

A alimentação é realizada intermitentemente com lotes (\pm 190 L) de efluente do reator UASB, com um novo pulso introduzido a cada duas horas. O efluente é distribuído homogeneamente, através de tubulações de PVC de 32 mm, tendo uma linha principal da qual saem doze ramificações (seis para cada lado da linha principal) que possuem os pontos de distribuição (furos de 6 mm). No meio filtrante há uma camada superficial livre de 5 cm para aplicação do efluente e prevenção de transbordamento devido a possível entupimento.



Figura 18. Componentes do *wetland* construído de fluxo vertical utilizado no estudo.

Fonte: Adaptado de FLUXUS DESIGN ECOLÓGICO (2013).

1.14 Amostragem e Caracterização Físico-química do Efluente

Ao efluente de entrada do WC-FV-FS foi adicionado 25 mg L⁻¹ do fármaco cetoprofeno (CET) (Purifarma, 99,79%), misturado em um reservatório de volume total de 300 litros, no qual \pm 190 litros correspondem ao volume de um pulso e \pm 110 litros ao volume morto abaixo do nível de sucção da bomba. A concentração do fármaco adicionada foi baseada em estudos anteriormente realizados por CAVALHERI et al. (2023) e no limite de detecção dos equipamentos utilizados nos estudos da degradação e mineralização.

Para encontrar o tempo de pico, ou seja, o tempo em que havia maior concentração de CET na saída do WC-FV-FS, o efluente foi coletado durante dez horas, a cada pulso do sistema. Cada pulso tem a duração de nove minutos em intervalos de duas horas, totalizando seis coletas. A concentração de CET nas amostras foi obtida por extração em fase sólida (EFS) com posterior análise do extrato por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), conforme procedimentos descritos nas seções 4.4 e 4.6.1, respectivamente. Para o tratamento com PEOAs, o efluente foi coletado na saída do WC-FV-FS no tempo de pico e armazenado em condições apropriadas a 4 °C.

A caracterização físico-química dos efluentes de entrada e saída do WC-FV-FS (Tabela 6) foi realizada de acordo com os métodos e técnicas do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WEF, 2017).

Parâmetros	Entrada do WC-FV-FS	Saída do WC-FV-FS	Eficiência (%)	Método
Cloreto (mg L ⁻¹) ^a	$170,44 \pm 6,38$	$74,\!39\pm0,\!83$	56,35	4500 Cl B
Condutividade (µS cm ⁻¹) ^b	$1.015\pm7{,}94$	$528,\!33\pm5,\!51$	-	2510 B
DQO (mg L ⁻¹) ^a	$408,\!07 \pm 32,\!20$	$105,77 \pm 15,20$	74,08	5220 B
DBO _{5,20} (mg L ⁻¹) ^a	$194,\!39\pm9,\!35$	$26{,}63\pm0{,}71$	86,30	5210 B
Fósforo (mg L ⁻¹) ^a	$5{,}64 \pm 0{,}66$	$4{,}50\pm0{,}35$	20,28	4500 B/E
Nitrato (mg L ⁻¹) ^a	$5{,}50\pm0{,}42$	$2{,}65\pm0{,}21$	51,82	4500-NO3 ⁻ E
Nitrito (mg L ⁻¹) ^a	$0,\!16\pm0,\!02$	$0{,}05\pm0{,}01$	66,67	4500NO2 ⁻ B
NKT (mg L ⁻¹) ^a	$64,\!00 \pm 1,\!41$	$16{,}50\pm0{,}71$	74,22	$4500\text{-}N_{org} B$
N-NH ₃ (mg L^{-1}) ^a	$60{,}00\pm2{,}83$	$13,\!00\pm2,\!83$	78,33	4500-NH ₃ F
Óleos e graxas (mg L ⁻¹) ^a	$21,\!80\pm3,\!96$	$3,\!10\pm0,\!42$	85,78	5520 D
pH ^a	$7{,}12\pm0{,}08$	$6{,}99\pm0{,}78$	-	4500H ⁺ B
Sólidos sedimentáveis (ml L-1) ^a	$4{,}50\pm0{,}71$	ND	100,00	2540 F
Sólidos totais (mg L ⁻¹) ^a	$602,\!50 \pm 21,\!92$	$286,00 \pm 96,17$	52,53	2540 B
Sólidos suspensos (mg L ⁻¹) ^a	$285,\!50\pm 60,\!10$	$53,\!00 \pm 7,\!07$	81,44	2540 D
Sólidos dissolvidos (mg L ⁻¹) ^a	$296{,}00\pm21{,}21$	$206{,}50\pm13{,}44$	30,24	2540 C
Turbidez (NTU) ^b	$241,\!33\pm4,\!93$	$22,\!83 \pm 3,\!84$	90,54	2130 B
COT (mg L ⁻¹) ^b	$186,\!48\pm3,\!31$	$70{,}50\pm0{,}21$	62,19	5310 B

Tabela 5. Concentrações médias (± desvio padrão) e eficiência de remoção (%) dos parâmetros físico-químico dos efluentes de entrada e saída do *wetland* (sem adição do fármaco CET).

Cetoprofeno (mg L ⁻¹) ^b	$0{,}20\pm0{,}03$	$0,\!06\pm0,\!01$	70,00	EPA 1694°

^a Análises realizadas pela concessionária responsável pela ETE Los Angeles.
 ^b Análises realizadas no Instituto de Química – UFMS (Laboratório de Pesquisa LP6).

[°] Method 1694 (USEPA, 2007).

ND = não detectável.

1.15 Extração em Fase Sólida

A concentração de cetoprofeno no efluente de entrada e de saída do *wetland* (com e sem adição do fármaco) foi avaliado por extração em fase sólida, utilizando cartuchos Strata® C18-E (55 μm, 70 Å, 500 mg/6 ml) (Phenomenex, EUA), conectados a um sistema de vácuo *manifold* (Agilent Technologies, EUA).

A extração em fase sólida (EFS) consolidou-se como um dos principais métodos para a extração de solutos em amostras líquidas nas últimas décadas (AGUIAR et al., 2018). Seus principais atrativos incluem a simplicidade e flexibilidade da técnica, a possibilidade de realizar várias extrações simultaneamente e a necessidade de uma pequena quantidade de solventes. Amostras ambientais que apresentam concentrações de contaminantes em níveis de subtraços estão entre as principais aplicações da EFS (MARANATA; SURYA; HASANAH, 2021).

A técnica envolve, em geral, quatro etapas (Figura 19): 1) condicionamento do cartucho com um solvente adequado para ativar os sítios ativos e equilibrar as forças do solvente de eluição com as do solvente da amostra; 2) passagem da amostra através do cartucho; 3) lavagem do cartucho para remover interferentes menos retidos em comparação ao analito; 4) eluição do analito de interesse (JARDIM, 2010).

No procedimento, cada cartucho foi previamente condicionado com 3 ml de uma mistura de água ultrapura e acetonitrila (50:50 v/v) para ativação da fase sólida. Posteriormente, 50 ml da amostra foi eluida a uma vazão de 10 ml min⁻¹ com auxílio de uma bomba vácuo. A coluna foi lavada com 6 ml de acetonitrila (J.T. Baker, \geq 99,9%) e seca sob vácuo por 15 minutos para remoção de possíveis interferentes. Por fim, os analitos foram eluidos com 6 ml de solvente metanol (Merck, \geq 99,9%). O volume eluido foi coletado em tubos de ensaio, secos sob fluxo brando de nitrogênio (White Martins, 99,9%) e os resíduos reconstituídos com acetonitrila, para volume de 1,0 ml (MADIKIZELA; MUTHWA; CHIMUKA, 2014). Os extratos ressuspendidos foram filtrados com filtro seringa PTFE 0,45 µm (Kasvi) e analisados por cromatografia líquida de alta eficiência.

Uma solução padrão de CET 1,0 mg L⁻¹ e água ultrapura (branco) também foram submetidas ao processo de extração.



Figura 19. Representação das etapas do processo de extração por fase sólida.

Fonte: Adaptado de (JARDIM, 2010).

1.16 Degradação do Cetoprofeno por PEOAs

1.16.1 Sistema eletroquímico

As degradações foram realizadas em uma célula de vidro cilíndrica aberta com uma camisa dupla, com capacidade de 150 ml, equipada com uma bomba para recirculação de água externa, mantendo temperatura em 25 ± 2 °C. O dispositivo (Figura 20) foi montado conforme descrito em (GUELFI et al., 2017; ISARAIN-CHÁVEZ et al., 2010; SILVA et al., 2019). O ânodo utilizado foi uma placa de Platina (Pt) (SEMPSA, Espanha, $\geq 99\%$) e o cátodo um eletrodo de malha de carbono-politetrafluoretileno (carbono-PTFE) com difusão de ar (E-TEK, Somerset, NJ, EUA), alimentado com um fluxo de ar comprimido constante de 1 ml min⁻¹. A área geométrica de ambos os eletrodos foi delimitada em 3 cm² e separados no reator por uma distância média de 1 cm (CARDOSO et al., 2024).

O sistema foi conectado a uma fonte de alimentação (Instrutherm, DC Power Supply FA-3003) e os experimentos realizados a uma densidade de corrente constante, conforme planejamento experimental descrito na seção 4.5.2. Para o tratamento fotoeletro-Fenton (FEF), uma lâmpada tubo fluorescente (Philips TL/4W/08, $\lambda_{máx} = 360$ nm, P₀ = 1,19 x 10²¹ fótons s⁻¹) foi adicionalmente colocada no topo da célula aberta, a cerca de seis centímetros da superfície da solução. A intensidade do fóton incidente foi determinada por actinometria padrão de ferrioxalato de potássio.

O pH do efluente era controlado a partir de um medidor de pH de bancada (Tecnopon, mPA 210) e quando necessário, ajustado para 6,0 com solução de hidróxido de sódio (NaOH)

(Vetec, 97,0%) 1,0 mol L⁻¹, antes do início do tratamento. Para garantir alta condutividade, os experimentos foram realizados utilizando como eletrólito suporte sulfato de sódio (Na₂SO₄) (Vetec, 99,0%) com concentração igual a 0,050 mol L⁻¹. A solução era mantida sob agitação constante durante todo o experimento, utilizando um agitador magnético (Lab Companion, HP-3000S).



Figura 20. Esquema do sistema eletroquímico e os principais componentes.

Alíquotas de 0,5 ml eram coletadas em tempos pré-definidos para monitoramento da concentração do fármaco por CLAE e remoção da matéria orgânica por carbono orgânico total (COT), conforme procedimentos descritos nas seções 4.6.1 e 4.6.2, respectivamente.

1.16.2 Planejamento experimental

Para investigar e otimizar as variáveis que influenciam na degradação do cetoprofeno e na mineralização da matéria orgânica, foi aplicado um delineamento composto central (DCC) com pontos axiais e adição de ponto central. O DCC, um modelo de superfície de resposta de segunda ordem, é reconhecido como uma técnica de otimização simples e confiável. É amplamente utilizada em processos Fenton por sua capacidade de otimizar problemas multifatoriais com número reduzido de execuções experimentais (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2014; BHATTACHARYA, 2021).

A eficiência de PEOAs é geralmente afetada pela corrente aplicada, pela concentração de íons ferro e pH (MAHTAB; FAROOQI; KHURSHEED, 2021; MOREIRA et al., 2017). Sabendo que uma das principais desvantagens desses processos é a necessidade de acidificação inicial, a utilização de complexos de carboxilato de Fe³⁺ tem sido uma boa ferramenta para

Fonte: Elaborado pela autora.

contorná-la, permitindo trabalhar com PEOAs em valores de pH mais altos (MOREIRA et al., 2015; SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007).

Portanto, densidade de corrente (*j*), concentração de ferro (Fe³⁺) e relação entre o Fe³⁺ e o complexante Citrato de Sódio (Na₃C₆H₅O₇) foram definidas como as variáveis independentes no estudo dos processos EF e FEF. Sulfato de ferro III hidratado (Fe₂(SO₄)₃ x H₂O) (Neon, 77,4%) foi utilizado como fonte de ferro e citrato de sódio tribásico (C₆H₅Na₃O₇ x 2H₂O) (Alphatec, 99,9%) como complexante.

A faixa de limites aplicadas para cada uma das variáveis estudadas foram escolhidas com base em ensaios preliminares e consulta na literatura, assim como o tempo de 90 minutos de experimento. Os níveis das variáveis independentes e o intervalo experimental empregado nos tratamentos estão resumidas na Tabela 6.

Tabela 6. Níveis do planejamento e valores das variáveis com adição do ponto central para os processos EF e FEF.

Variáveis			Níveis		
independentes	-1,68	-1	0	+1	+1,68
j (mA cm ⁻²)	18	35	60	85	102
$[Fe^{3+}]$ (mg L ⁻¹)	0,27	3,00	7,00	11,00	13,72
Fe ³⁺ :Citrato	0,31	1,00	2,00	3,00	3,68

Os experimentos foram aleatoriamente gerados pelo software *Statistica Statsoft* versão 12 (StatSoft, Tulsa, USA). Dezessete experimentos com triplicata no ponto central foram executados para cada um dos processos. Os dados obtidos foram analisados estatisticamente pelo teste de análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95%.

1.17 Métodos Analíticos

1.17.1 Cromatografia líquida de alta eficiência

O monitoramento da concentração do CET foi realizado por cromatografia líquida de alta eficiência em um sistema Shimadzu (SPD-M20A) acoplado a um detector UV-vis, operando a 260 nm. A separação foi realizada em uma coluna C18 (Zorbax ODS Agilent, 5 μ m, 4,6 x 150 mm), usando como eluente uma mistura de água e acetonitrila (25:75 v/v). As análises cromatográficas foram realizadas a 35 °C e alíquotas de 15 μ L das amostras foram injetadas a uma taxa de 0,8 ml min⁻¹ com tempo de corrida de sete minutos. Foram construídas duas curvas de calibração: (i) intervalo de 0,001 – 5 mg L⁻¹, apresentando uma regressão linear (R²) de 0,9989, limite de detecção (LD) 0,1458 mg L⁻¹ e limite de quantificação (LQ) 0,4860 mg L⁻¹; (ii) intervalo de 2,5 – 35 mg L⁻¹, apresentando uma regressão linear (R²) de 0,9984, limite de

detecção (LD) 1,9495 mg L⁻¹ e limite de quantificação (LQ) 6,4984 mg L⁻¹. As Equações 15 e

16 apresentam a equação linear utilizada para relacionar a área dos picos cromatográficos com a concentração de CET, em mg L⁻¹, nas curvas (i) e (ii) respectivamente.

$$[CET] = \frac{(\acute{A}REA - 216,72)}{25411}$$
Equação 15
$$[CET] = \frac{(\acute{A}REA + 75496)}{45541}$$
Equação 16

As amostras coletadas em diferentes tempos reacionais foram diluídas com acetonitrila (1:1 v/v) para interromper o processo de degradação e filtradas com filtro para seringa de 0,45 μ m PTFE (Kasvi). A porcentagem de degradação (%DEG) do cetoprofeno foi calculada com base na concentração inicial de cetoprofeno ([CET]₀) e a concentração em um determinado tempo reacional ([CET]_t), conforme a Equação 17:

$$\% DEG = 1 - \frac{[CET]_t}{[CET]_0} \times 100$$
 Equação 17

1.17.2 Determinação de carbono orgânico não-purgável

A remoção de matéria orgânica foi avaliada por meio da análise de carbono orgânico não purgável (NPOC, em inglês), utilizando um analisador de carbono orgânico total – COT SHIMADZU® TOC – V (MODELO SSM – 5000). O método baseia-se na determinação direta de carbono orgânico total (COT) excluindo a concentração de carbono inorgânico (CI) presente na amostra (SILVA et al., 2019). A determinação do NPOC é realizada por meio da acidificação da amostra, que converte o carbono inorgânico presente em CO₂ em solução. Após essa etapa, a amostra livre de carbono é injetada em um forno onde, por combustão catalítica com platina a 680 °C, toda matéria orgânica é oxidada a CO₂. A quantificação do CO₂ gerado ocorre por meio de um detector de absorção infravermelho não dispersivo (NDIR). Os resultados foram obtidos utilizando uma curva de calibração preparada com ftalato de hidrogênio de potássio (99,5%, Merck), na faixa de concentração de 2-100 mg L⁻¹, com coeficiente de determinação (R²) de 0,9998, limite de detecção (LD) de 0,053 mg L⁻¹ e limite de quantificação (LQ) de 0,180 mg L⁻¹.

A porcentagem de remoção de COT (%MIN) foi calculada pela equação:

$$\%$$
MIN = 1 - $\frac{COT_t}{COT_0}$ Equação 18

Em que, COT_t é decaimento experimental em um determinado tempo reacional e COT_0 é o valor inicial, antes do tratamento.

1.17.3 Cinética da reação

O monitoramento da evolução da degradação ao longo do tempo permite a aplicação de modelos para avaliar o comportamento da reação. Embora os estudos cinéticos dos POAs sejam complexos devido à multiplicidade de reações envolvidas, a degradação de contaminantes orgânicos por esses processos geralmente segue uma cinética de pseudo-primeira ordem (GUELFI et al., 2017; SUN; PIGNATELLO, 1993)

$$\ln \frac{[CET]_{t}}{[CET]_{0}} = -k_{ap}t$$
 Equação 19

Em que, k_{ap} é a constante de taxa de pseudo-primeira ordem para a degradação; t representa o tempo de reação; [CET]₀ é a concentração inicial de cetoprofeno e [CET] é a concentração de CET em um dado tempo de reação.

Por não refletir a ordem real da reação, a constante k_{ap} serve como parâmetro comparativo, permitindo avaliar a velocidade de degradação entre diferentes métodos que utilizem o mesmo modelo matemático. A partir da Equação 19, essa constante pode calculada como (GOZZI et al., 2017; PACHECO-ÁLVAREZ et al., 2023):

$$k_{\rm ap} = \frac{\ln\left(\frac{[\rm CET]_0}{[\rm CET]_t}\right)}{t}$$
Equação 20

1.17.4 Eficiência da corrente de mineralização e consumo energético

Na mineralização de cetoprofeno por radicais hidroxila, CET é convertido em CO₂ e H₂O, considerando sua mineralização total (Equação 21).

$$C_{16}H_{14}O_3 + 72 \text{ HO}^{\bullet} \rightarrow 16 \text{ CO}_2 + 43 \text{ H}_2\text{O}$$
 Equação 21

A eficiência da corrente de mineralização (ECM) na remoção de cetoprofeno pode ser estimada de acordo com a Equação 22 (FENG et al., 2014; SKOUMAL et al., 2008):

$$\% ECM = \frac{n f V_{S} \Delta (COT)_{exp}}{4,32 \times 10^7 m It} \times 100$$
 Equação 22

Em que, *n* é o número de elétrons consumidos por molécula mineralizada; F é a constante de Faraday (96.487 C mol⁻¹), V_s é o volume da solução (L); Δ (COT)_{exp} é o decaimento experimental do COT (mg L⁻¹); 4,32×10⁷ é um fator de correção (3.600 s h⁻¹×12.000 mg mol⁻¹), *m* é o número de átomos de carbono em cada molécula do cetoprofeno (16 átomos); e I é a corrente total aplicada (A).

O número de elétrons *n* envolvidos no processo de mineralização foi tomado como 72, de acordo com a Equação 21, considerando sua conversão total.

A partir da análise do COT, também foi possível calcular o consumo energético (CE, em kWh g⁻¹ COT) por unidade de massa de COT removida em um determinado tempo de cada teste (BRILLAS, 2014; CARDOSO et al., 2024), segundo a Equação 23. Os parâmetros energéticos são essenciais para avaliar a viabilidade de tratamentos eletroquímicos para serem úteis na prática (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

$$CE_{TOC} = \frac{E_{cel}It}{V_{s}\Delta(COT)_{exp}}$$
Equação 23

Sendo que Ecel é a tensão média da célula (V); I é a corrente aplicada (A), t é o tempo de eletrólise (h); V_s é o volume da solução tratada (L); e Δ (COT)_{exp} corresponde a variação do COT (mg L⁻¹).

1.17.5 Análises físico-químicas

A caracterização físico-química foi realizada de acordo com os métodos e técnicas descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WEF, 2017). Os parâmetros analisados e os respectivos métodos estão detalhados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetro físico-químicos a serem analisados e respectivos métodos.

Parâmetro	Método
Condutividade	SMWW 2510 A
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	SMWW 5210 B
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	SMWW 5220 B
pH	SMWW 4500 H ⁺ B
Turbidez	SMWW 2130 B

A actinometria química determina a intensidade do fóton incidente pela lâmpada em um sistema fotoquímico. Amplamente aplicada em POAs que utilizam fonte de radiação, a metodologia aplicada nesse estudo foi proposta por (BRAUN; OLIVEROS, 1997; MACHULEK et al., 2007).

Uma solução de ferrioxalato de potássio 0,15 mol L^{-1} , preparada a partir do ácido oxálico (Dinâmica, 99,5%) e nitrato de ferro III nonahidratado (Vetec, 98,0%), foi transferida para o sistema eletroquímico de bancada e mantido sob agitação magnética durante todo o experimento. Antes do início do processo, ainda com a lâmpada desligada, uma amostra foi coletada e, após a lâmpada ligada, amostras foram coletadas periodicamente nos seguintes tempos: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360, 390, 420 e 450 s.

As alíquotas coletadas (0,10 ml) foram transferidas para tubos contendo 10 ml de solução complexante de 1,10-fenantrolina 0,01 mol L^{-1} , preparada em tampão acetato de sódio 0,5 mol L^{-1} , e mantidas em repouso em ambiente escuro por uma hora. A solução complexante foi previamente preparada utilizando acetato de sódio trihidratado (Vetec, 99,0%), acético glacial (Alphatec, 99,7%), 1,10-fenantrolina monohidratada (Vetec, 99,5%) e ácido clorídrico concentrado (Alphatec, 37,0%).

A quantidade de Fe(II) produzida durante o intervalo de irradiação foi determinada por espectrofotometria a 510 nm através da medida da absorbância do complexo [Fe(phen)₃]²⁺ formado pelo íon Fe(II) e 1,10-fenantrolina (SILVA et al., 2016). A fim de evitar reações fotoquímicas provenientes do ambiente, os tubos e frascos foram previamente revestidos com papel alumínio e as soluções reservadas em ambiente escuro.

1.18 Ensaios de Toxicidade

1.18.1 Toxicidade aguda em Artemia salina

Cistos do microcrustáceo *Artemia salina*, adquiridos em loja especializada em artigos de aquarismo, foram transferidos para um litro de solução salina, preparada na concentração de 36 g L^{-1} a pH 8 – 9, e aerada por uma bomba de ar por aproximadamente 48 h. Após a eclosão, as larvas foram cuidadosamente transferidas para poços contendo 3 ml das soluções em concentrações de 100, 75, 50, 25, 12,5 e 6,25% (v/v) e mantidos em temperatura de 25 ± 2 °C e fotoperíodo claro de 16 horas e escuro de 8 horas em sistema estático (EL FELS; HAFIDI; OUHDOUCH, 2016). Cada poço continha cinco organismos.

Os testes foram realizados em triplicata e os níveis residuais de H_2O_2 removidos antes do experimento pela adição de catalase a 1 mg L⁻¹ gota a gota (SILVA et al., 2019). O controle negativo consistiu somente da solução marinha.

A contagem dos sobreviventes foi realizada após 24h de exposição (MESARIČ et al., 2015). Os dados foram analisados a partir da determinação da CL_{50} (concentração letal média, isto é, as concentrações que mataram 50% das larvas dentro do período de exposição) para as diluições testadas. A análise PROBIT para o cálculo de CL_{50} foi realizada usando o software *Statistica*. Os valores de CL_{50} convertidos em Unidade Tóxica (UT) pela Equação 13 (COSTA et al., 2008) e as amostras classificadas de acordo com sistema de pontuação de toxicidade proposto por PERSOONE et al. (2003), detalhado na Tabela 4 (seção 3.8.1).

1.18.2 Toxicidade aguda em Lactuca sativa

Em placas de Petri de 90 mm de diâmetro contendo papel de germinação no fundo como suporte, foram adicionadas 20 sementes de *Lactuca sativa*. As sementes de alface da variedade Elba (Topseed Garden; 99%), não tratadas quimicamente, com porcentagem de germinação de 90%, foram adquiridas em estabelecimento agrocomercial e usadas nos testes.

O experimento foi conduzido adicionando 4 mL das amostras diluídas com água mineral nas concentrações 100, 75, 50, 25, 12,5 e 6,25% (v/v), em seguida as placas foram seladas com plástico filme e embrulhadas com papel alumínio. Todas as amostras foram armazenadas no escuro por 72 h a 24 ± 1 °C. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada concentração. Como controle negativo foi utilizado água mineral e como controle positivo, sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO₄.7H₂O). Para determinar o potencial tóxico das amostras, o tamanho das raízes das sementes que germinaram foi mensurado após 72 horas (LYU et al., 2018) com auxílio de um paquímetro de resolução de 0,01 mm.

Após o tempo de incubação, considerou-se como sementes germinadas todas aquelas que apresentaram a radícula com comprimento maior que 1 mm (ROMERO et al., 2014). Com os dados de comprimento da radícula na amostra (CRA) e no controle negativo (CRC), bem como o número de sementes germinadas na amostra (SGA) e no controle negativos (SGC), foram calculados o Índice de Crescimento Radicular (ICR) e o Índice de Germinação (IG), conforme as Equações 23 e 24 (NAPOLEÃO et al., 2017).

$ICR = \frac{(CRA)}{(CRC)}$	Equação 23
$IG = ICR \frac{(SGA)}{(SGC)} X100$	Equação 24

A partir dos resultados do índice germinação (%IG), os efeitos de toxicidade foram categorizados de acordo com a Tabela 8.

|--|

Toxicidade
Baixa toxicidade
Moderada toxicidade
Alta toxicidade

Fonte: MAÑAS; DE LAS HERAS (2018)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.19 Ocorrência de Cetoprofeno no Efluente da ETE Los Angeles

As amostras do efluente bruto e efluente tratado pelo UASB e WC-FV-FS (*wetland* construído de fluxo vertical) foram coletadas para verificar a detecção de cetoprofeno, antes da adição do fármaco. Para tanto, três campanhas anuais foram realizadas (n=3) e a concentração determinada por cromatografia líquida de alta eficiência, sendo a amostra previamente concentradas através da extração em fase sólida (EFS). A EFS isola e concentra os analitos de interesse, assim como promove a separação de possíveis interferentes.

A Figura 21 apresenta as concentrações médias de cetoprofeno no esgoto bruto e tratado, juntamente com a porcentagem de remoção do composto no reator UASB e no WC-FV-FS estudado. As eficiências de remoção foram calculadas a partir da concentração média entre o afluente e o efluente.

Nenhum evento de precipitação foi registrado em qualquer momento, uma semana antes e durante o período de amostragem.





Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados mostram que cetoprofeno foi detectado em todas as águas residuais analisadas. Os valores variaram de 0,42 a 0,57 mg L^{-1} no afluente da ETE e 0,25 a 0,34 mg L^{-1} no efluente tratado pelo reator UASB, durante o período analisado.

Ainda é possível observar que a concentração de CET no efluente bruto não variou significativamente entre os três anos. O reator UASB apresentou uma eficiência constante, reduzindo em torno de 40% do fármaco em todos os anos, e o sistema WC-FV-FS reduziu ainda mais a concentração para valores menores, tendo a eficiência de remoção apresentado ligeira melhora ao longo dos anos.

No Brasil, não há dados específicos divulgados sobre o consumo anual de cetoprofeno, em termos de volume ou faturamento. Porém, o Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico aponta que, no ano de 2023, o país ocupou a 35^a posição em termos de quantidade comercializada e a 49^a com relação ao faturamento de produtos com cetoprofeno como princípio ativo (ANVISA, 2024). Esses dados refletem o amplo consumo desse fármaco.

A alta utilização desse fármaco também pode ser verificada a partir da sua detecção em efluentes, águas superficiais e até mesmo água tratada ao redor do mundo, conforme detalhado no Apêndice A.

1.19.1 Remoção de cetoprofeno pelo tratamento UASB

O cetoprofeno é categorizado como um composto farmaceuticamente ativo com caráter ácido. Os compostos orgânicos mais ácidos possuem menor pK_a e ionizam-se facilmente em soluções aquosas. A constante de dissociação, pK_a, é usada para comparar a acidez relativa ou basicidade de compostos fracamente ionizantes em soluções aquosas ou sua miscibilidade (SÁNCHEZ; RUIZ; SOTO, 2022).

Assim, devido ao seu pK_a de 4,45, CET tem alta capacidade hidrofílica e em condições anaeróbicas, se o pH do efluente for maior do que o pK_a do CET, ocorre sua desprotonação. Consequentemente, isso leva à sua repulsão na manta de lodo no reator UASB, que também fica carregada negativamente (MAKALA et al., 2021; VASSALLE et al., 2020). Por isso esse fármaco ocorre, principalmente, na fase aquosa. Fato este que pode ser observado pela remoção média de apenas 41% de CET no reator UASB (Figura 21).

O uso de reatores anaeróbicos de manta de lodo ascendente (reator UASB) é uma técnica de tratamento consolidada no Brasil (CHERNICHARO et al., 2018). Essa tecnologia permite essencialmente a remoção de matéria orgânica carbonácea suspensa ou dissolvida da água residual, porém ainda é insuficiente em relação à remoção de contaminantes emergentes.

REYES-CONTRERAS et al. (2011) relataram 25% de remoção de CET através do digestor UASB tratando água residual municipal. Na Índia (Kavoor), um estudo realizado por THALLA e VANNARATH (2020) encontrou uma porcentagem de remoção de 66% em uma estação de tratamento composta por gradeamento, câmara de areia, reator UASB, etapa de pré-

aeração, tanque de aeração, digestor de lodo e leitos de secagem de lodo.

Com isso, levando esses aspectos em consideração, a necessidade de polimento dos efluentes do reator UASB torna-se evidente. Embora as concentrações encontradas nos efluentes tratados pelo reator sejam menores em comparação com o esgoto bruto, essa diferença sugere apenas uma eficiência parcial de remoção. A magnitude da redução ainda é limitada, indicando que as remoções são incompletas.

1.19.2 Remoção de cetoprofeno pelo sistema wetlands construídos

O cetoprofeno foi detectado na água residual bombeada para a unidade de *wetland* construído de fluxo vertical utilizado nesse estudo. O sistema apresentou uma taxa de remoção média de 72% nas três campanhas, com um aumento 4,5% na eficiência, comparado ao primeiro ano de análise (período entre 2022 a2024).

Além disso, o desempenho de um WC depende de uma série de fatores, e devido à grande complexidade ecossistêmica, não existe um conhecimento adequado das respostas que estes sistemas podem apresentar. Adicionalmente, a literatura sobre o comportamento de CET em WC de fluxo vertical é escassa.

Estudos mostram que as eficiências de remoção para cetoprofeno variam em uma faixa de 11 a 96%, dependendo da configuração do sistema WC utilizado (CHEN et al., 2016a; HIJOSA-VALSERO et al., 2010, 2011; MATAMOROS et al., 2009; REYES-CONTRERAS et al., 2012; ZHANG et al., 2012a, 2012b). Além disso, apesar da dificuldade em estabelecer com exatidão rotas de eliminação por WC, no caso do cetoprofeno, pesquisadores apontam a biodegradação como sua principal via de eliminação (FRANCINI et al., 2018; ILYAS; VAN HULLEBUSCH, 2020; TIXIER et al., 2003; ZHANG et al., 2018).

SÁNCHEZ et al. (2023) avaliaram a remoção de poluentes emergentes de águas residuais municipais usando um sistema com digestor híbrido como primeira etapa e *wetland* construído de fluxo vertical como segunda etapa. O digestor alcançou uma remoção de 26,2% para cetoprofeno, e a unidade WC contribuiu para a remoção com uma taxa de 73,3%.

Embora diferentes tecnologias estejam disponíveis e sendo adotadas, verifica-se a remoção de apenas uma parcela do contaminante. Tal fator justifica a utilização dos processos avançados como mais uma barreira para aumentar a eficiência de remoção dos poluentes emergentes.

1.20 Determinação do Tempo de Pico para Coleta

A determinação do tempo de pico (t_p) tem como objetivo encontrar o tempo de saída de maior concentração do fármaco. Para tanto, alíquotas de 50 ml foram coletadas na saída do WC-FV-FS, após adição do fármaco, durante dez horas. Foi realizada uma coleta a cada pulso, totalizando seis amostras. O WC-FV-FS utilizado nesse estudo já se encontra em sua fase madura, sendo operado continuamente há mais de 2 anos. A análise da concentração de cetoprofeno foi realizada pela metodologia de extração em fase sólida (EFS) com posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).





Fonte: Elaborado pela autora.

A concentração de saída em função do tempo monitorado gerou um gráfico (Figura 22), por meio do qual verificou-se que o tempo de pico foi atingido em oito horas. Percebe-se que em todas as bateladas foi identificado a presença de CET, sendo que na sexta, após aproximadamente dez horas, a concentração de saída de cetoprofeno foi menor que a concentração no t_p.

Entende-se que o tempo de pico está associado a taxa de percolação do sistema, que se refere ao processo de passagem do efluente pelo meio suporte do *wetland*. Além disso, uma combinação de vários fatores influencia o desempenho de remoção de poluentes em *wetlands* construídos. A taxa de aplicação hidráulica, a presença e crescimento das plantas e a granulometria do meio filtrante são mecanismos internos que atuam na velocidade de percolação do efluente e, consequentemente, impactam o processo de remoção e podem justificar a presença do poluente nos primeiros pulsos (KADLEC; WALLACE, 2009).

No que diz respeito à eficiência de remoção de CET pelo sistema, obteve-se uma taxa de 77% no tempo de pico. Na Tabela 9 são apresentadas as concentrações de cetoprofeno recuperada por EFS. Corroborando com esse resultado, CAVALHERI (2022) relatou uma remoção de 75% do CET para o mesmo sistema WC utilizado neste estudo. As taxas de remoção obtidas em ambos os estudos indicam um bom desempenho do sistema de *wetlands* construídos na remoção de contaminantes. Entretanto, os resultados também destacam a necessidade de um tratamento pós-*wetland*, para maior porcentagem de remoção.

Tabela 9. Concentrações de cetoprofeno recuperada por extração em fase sólida.

Amostra	Concentração (mg L-1)
UASB-CET ^a	$23,71 \pm 2,626$
WCFV-CET (tp) ^b	$5{,}47 \pm 0{,}294$
Padrão Cetoprofeno (1,0 mg L-1)	$0,\!87\pm0,\!004$
^a Efluente pós-reator UASB com adi	ção de 25 mg L ⁻¹ de CET.

^b Efluente de saída do *wetland* construído no tempo de pico.

1.21 Influência da Densidade de Corrente na Degradação

A densidade de corrente é um dos principais parâmetros que influenciam a eficiência dos processos eletroquímicos, uma vez que limita a quantidade de radicais hidroxila gerados. Para entender a influência da corrente na degradação do cetoprofeno em água residual, o processo de oxidação anódica (OA-H₂O₂) foi aplicado ao efluente coletado do WC-FV-FS no tempo de pico ($t_p = 8$ horas, [CET] $t_p = 5,47 \pm 0,294$ mg L⁻¹).

Na oxidação anódica, os poluentes orgânicos podem ser degradados por dois mecanismos principais: oxidação direta, ocorrendo na superfície do ânodo por transferência de elétrons, e oxidação mediada, promovida por radicais HO[•] heterogêneos. Esses radicais são gerados a partir da descarga da água na superfície do ânodo sob altas densidades de corrente, conforme descrito na Equação 25 (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; GARCIA-SEGURA et al., 2012; MOREIRA et al., 2017).

$$M + H_2O \rightarrow M(HO') + H^+ + e^-$$
 Equação 25

na qual M(HO[•]) representa o radical hidroxila adsorvido no ânodo M.

O sistema eletroquímico empregado no ensaio está descrito no item 4.1.1. Os valores de corrente variaram de 10 a 100 mA cm⁻². Uma solução de 0,050 mol L⁻¹ de sulfato de sódio (Na₂SO₄) foi utilizado como eletrólito suporte.
Os resultados indicam que a taxa de degradação do cetoprofeno aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada (Figura 23). Percebe-se um aumento na remoção de CET de 28,6% para 83,8% em 120 minutos de reação, com o aumento da corrente de 10 para 85 mA cm⁻². Essa elevação pode ser explicada pela Equação 25, visto que o aumento do poder de oxidação está associado à maior produção de Pt(HO[•]) heterogêneo na superfície do ânodo.



Figura 23. Efeito da intensidade da corrente na cinética de degradação do cetoprofeno em efluente por oxidação anódica.

Fonte: Elaborado pela autora.

Entretanto, observa-se uma leve diminuição na eficiência de remoção quando aplicado 100 mA cm⁻² de densidade de corrente. Isso pode estar associado as reações competitivas do eletrodo na célula eletrolítica (CAN-GÜVEN, 2021; NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; ZHANG et al., 2007), que acabam prejudicando o acúmulo de H_2O_2 no meio, (Equação 26) (FENG et al., 2014).

$$H_2O_2 + 2 e^- + 2H^+ \rightarrow 2 H_2O$$
 Equação 26

Com relação a mineralização da matéria orgânica, na densidade de corrente ótima ($j = 85 \text{ mA cm}^{-2}$) o decaimento de COT foi lento, atingindo uma eficiência de 37,3% após 120 minutos. Um evento semelhante foi observado com as outras intensidades de corrente aplicadas, que também apresentaram baixa porcentagem de mineralização (Figura 24). Apesar de haver uma remoção de COT com incremento da corrente, não há diferenças significativas entre os tratamentos, para a mineralização.





Figura 24. Taxa de mineralização e eficiência da corrente de mineralização, em 120 minutos, com base na densidade de corrente aplicada.

Fonte: Elaborado pela autora.

Para esclarecer melhor o papel dos radicais hidroxila gerados, a eficiência da corrente de mineralização (ECM) foi estimada. O aumento da densidade de corrente resultou em um ligeiro aumento da redução de COT, mas em uma forte diminuição da eficiência de corrente (Figura 24). Este comportamento indica que os radicais hidroxilas são consumidos principalmente em reações secundárias que ocorrem no ânodo e no cátodo.

Em densidades de corrente maiores a cinética da redução catódica do oxigênio é limitada pela transferência de massa de oxigênio para o cátodo, resultando principalmente em um aumento dos processos competitivos catódicos, como redução catódica de H2O2 para H2O (Equação 26) e, possivelmente, em uma oxidação anódica mais rápida de H₂O₂ para oxigênio (Equação 27) (KLIDI et al., 2019).

 $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$ Equação 27

O decréscimo do ECM em altas correntes pode ser atribuído à perda gradual de matéria orgânica e a acumulação de pequenas quantidades de intermediários que são dificilmente oxidáveis pelo ataque dos radicais hidroxila (METHATHAM; LU; RATANATAMSKUL, 2014; OTURAN et al., 2011). Ademais, a eficiência aumenta ligeiramente nas primeiras etapas do tratamento, indicando que uma grande quantidade de matéria orgânica é transformada mais rapidamente em CO₂.

Além disso, destaca-se que, a partir da equação %ECM (Equação 22), a densidade de corrente e o tempo são inversamente proporcionais em relação a porcentagem de eficiência de corrente de mineralização. Assim, o aumento da corrente e o tempo diminuem a % ECM. Portanto, a %ECM é influenciada com a menor densidade de corrente e tempo de processo em conjunto com maior remoção de COT (SILVA et al., 2019).

É importante considerar também o uso de um ânodo de platina no sistema eletroquímico do estudo, uma vez que o material do eletrodo é uma variável interferente no processo de degradação. (OTURAN et al., 2011) avaliaram a eficiência de mineralização do eletrodo de Platina, aplicando uma corrente de 300 mA em uma solução. Após aproximadamente 10 horas, a eficiência de mineralização atingida foi de apenas 48%. Em contrapartida, FENG et al. (2014) relataram uma variação de 45% a 100% na remoção de cetoprofeno e mineralização atingindo até 90%, ao aplicar densidade de corrente de 100 mA a 2000 mA durante 10 h usando como ânodo diamante dopado com boro (BDD).

Embora os de ânodos de Pt apresentem alta condutividade e estabilidade química, eles possuem baixo sobrepotencial para evolução de oxigênio. Isso resulta em átomos de oxigênio fortemente ligados à sua superfície por meio de ligações covalentes, o que dificulta a formação de radicais HO[•]. Como consequência, a oxidação dos poluentes orgânicos nesses ânodos tende a ser parcial (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2023; MIDASSI; BEDOUI; BENSALAH, 2020).

A partir desses resultados foi proposto um planejamento experimental composto central 2^3 para avaliar a influência das variáveis independentes densidade de corrente, concentração de íons ferro e relação molar do complexo entre ferro e citrato nas respostas degradação e mineralização, pelos processos eletro-Fenton (tópico 5.4) e fotoeletro-Fenton (tópico 5.5).

1.22 Planejamento Composto Central 2³ para o Processo eletro-Fenton

Um planejamento experimental composto central, baseado na Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), foi realizado para determinar as variáveis e condições experimentais que mais influenciam na degradação e mineralização do cetoprofeno por processo eletro-Fenton, aplicado ao efluente do *wetland* construído coletado no tempo de pico (processo combinado WC+EF).

O MSR consiste em um grupo de técnicas matemáticas e estatísticas que podem ser usadas para definir as relações entre as variáveis independentes (fatores) e as variáveis dependentes (respostas). Ele define o efeito das variáveis independentes, sozinhas ou em combinação, sobre os processos, além de gerar um modelo matemático que o descreva (BA; BOYACI, 2007; BHATTACHARYA, 2021; KHURI; MUKHOPADHYAY, 2010; LEE et al., 2022; NAIR; MAKWANA; AHAMMED, 2014).

Para os ensaios do processo EF, três variáveis independentes foram consideradas: densidade de corrente, concentração de Fe³⁺ e proporção molar do complexo [Fe³⁺:Citrato]. As

porcentagens de mineralização e degradação foram consideradas como variáveis dependentes. Um total de 17 experimentos foram gerados aleatoriamente pelo software *Statistica*, usando 8 pontos de cubo, 3 réplicas no ponto central e 6 pontos axiais. Os ensaios foram realizados no pH do efluente, que variou de 5,5 a 6,5. As amostras foram coletadas nos intervalos de 0 a 90 minutos.

A Tabela 10 mostra as faixas e níveis experimentais das variáveis independentes para o processo e as porcentagens de degradação e de mineralização.

Ensaios	j (mA cm ⁻²)	[Fe ³⁺] (mg L ⁻¹)	[Fe ³⁺ :Citrato]	Degradação (%)	Mineralização (%)
12	60,000	13,727	2,000	48,4	20,4
14	60,000	7,000	3,682	54,5	13,0
3	35,000	11,000	1,000	28,5	12,0
6	85,000	3,000	3,000	76,7	29,4
16 (C)	60,000	7,000	2,000	67,4	12,7
8	85,000	11,000	3,000	82,4	41,4
5	85,000	3,000	1,000	53,7	25,1
17 (C)	60,000	7,000	2,000	67,2	12,7
10	102,044	7,000	2,000	92,7	43,2
2	35,000	3,000	3,000	32,9	9,8
15 (C)	60,000	7,000	2,000	67,7	12,7
1	35,000	3,000	1,000	27,8	9,5
11	60,000	0,273	2,000	46,1	9,2
13	60,000	7,000	0,318	33,7	12,0
9	17,955	7,000	2,000	15,9	8,2
7	85,000	11,000	1,000	62,5	35,4
4	35,000	11,000	3,000	31,2	11,6

Tabela 10. Resultado do delineamento composto central 2³ com as respostas de degradação e mineralização para o processo eletro-Fenton.

* $[CET]_0 = 5,47 \pm 0,294 \text{ mg L}^{-1}$; tempo de reação = 90 minutos.

Com isso, levando em consideração a porcentagem de degradação e a de mineralização, o experimento que apresentou resultados considerados ótimos foi o ensaio 10 (destacado em vermelho na Tabela 10), com 92,7% de degradação do CET e 43,2% de mineralização, a um nível de significância de 95%.

Para a avaliação de dados experimentais, a variável resposta foi ajustada na forma de uma equação polinomial quadrática. Utilizando os coeficientes de regressão estimados e considerando apenas as variáveis significativas (valor-p < 0,05), um modelo empírico da relação entre a resposta e as variáveis independentes foi obtido:

%DEG = 67,3 + 20,8 *j* + 6,27 [Fe³⁺:Citrato] - 4,19 j^2 - 6,7 [Fe³⁺]² - 7,8 [Fe³⁺:Citrato]² + 4,39 *j*.[Fe³⁺:Citrato] Equação 28

%MIN = 12,47 + 10,76 *j* + 3,3 [Fe³⁺] + 5,5
$$j^2$$
 + 2,34 *j*.[Fe³⁺] Equação 29

A influência das variáveis independentes no processo é avaliada por meio da análise dos valores e sinais dos coeficientes de regressão estimados. Coeficiente com sinais positivos indicam que o aumento dos valores das variáveis correspondentes, dentro da faixa investigada, resulta em respostas mais elevadas. Em contrapartida, sinais negativos sugerem que respostas maiores ocorrem com a redução dos valores dessas variáveis. Quanto às interações entre variáveis, um coeficiente com sinal positivo revela um efeito sinérgico, enquanto um sinal negativo indica um efeito antagônico (CALADO; MONTGOMERY, 2003; CALZA et al., 2013).

Dessa forma, analisando o modelo em termos das variáveis lineares tem-se que a densidade de corrente é a variável mais significativa para ambas as variáveis resposta. Um aumento de *j* provoca um aumento nas respostas, apresentando uma resposta positiva na degradação e mineralização em sua relação linear.

Na mineralização da matéria orgânica, $[Fe^{3+}]$ também contribui positivamente, apesar de seu impacto ser menor quando comparado ao efeito linear de *j*.

Para a degradação de cetoprofeno, os sinais e valores dos coeficientes mostram que tanto *j* quanto [Fe³⁺:Citrato] afetam positivamente a degradação até certo limite, mas suas influências são mitigadas por efeitos quadráticos. Uma pesquisa desenvolvida por FENG et al. (2012) analisou a produção de íons hidroxila na presença de complexos Fe³⁺:Citrato, dependendo do pH. Eles observaram que relações altas entre ferro e citrato desfavoreceram a produção de HO[•] em pH próximo ao neutro, visto que o próprio citrato é supressor de radicais hidroxila.

A eficiência geral de uma previsão do modelo é geralmente é explicada pelo coeficiente de determinação (R^2), devendo ser comparado com o R^2 ajustado (R^2_{aj}) (MADI-AZEGAGH et al., 2019). O coeficiente de regressão é uma medida que estima a magnitude da variação em torno do valor médio previsto pelo modelo, baseado na correlação entre os valores observados e previstos (ASADOLLAHZADEH et al., 2014; KASIRI; KHATAEE, 2011). À medida que variáveis irrelevantes são incorporadas ao modelo, o valor do coeficiente de regressão ajustado tende a diminuir, refletindo uma redução na qualidade do ajuste.

A partir dos gráficos dos valores observados experimentalmente versus valores previstos pelo modelo (Figura 25), nota-se que o modelo estatístico se apresenta bem ajustado, indicado pelo alto R² e pela distribuição dos pontos ao longo da linha de regressão, com baixo

nível residual. Os pontos verdes são os pontos experimentais, estando bem alinhados com a linha de regressão (linha pontilhada vermelha).





Fonte: Elaborado pela autora.

A estimativa e a comparação dos efeitos das variáveis independentes e as interações entre elas sob as variáveis resposta, foram realizadas por meio do gráfico de Pareto. Os valores numéricos indicam a magnitude do efeito, com o sinal (positivo ou negativo) refletindo a direção do impacto na variável resposta. Qualquer efeito que ultrapasse a linha vertical vermelha (linha de referência que representa o nível de significância p = 0,05) é considerado estatisticamente significativo.



Figura 26. Gráfico de Pareto para os resultados do planejamento composto central para (a) % Degradação e (b) % Mineralização.

Fonte: Elaborado pela autora.

O gráfico de Pareto para a degradação do CET (Figura 26a) mostra que todas as variáveis independentes $(j, [Fe^{3+}] e [Fe^{3+}:Citrato])$ e a interação $j.[Fe^{3+}:Citrato]$ foram significativamente importantes para o tratamento do efluente pelo processo eletro-Fenton, pois atingiram a linha de referência em p = 0,05. Os efeitos quadráticos negativos de j, [Fe³⁺] e [Fe³⁺:Citrato] sugerem uma relação não-linear em que aumentos excessivos dessas variáveis podem prejudicar a degradação. A interação positiva entre j e [Fe³⁺:Citrato] reforça que os dois atuam sinergicamente, de modo que ajustes simultâneos dessas variáveis podem maximizar a

degradação.

No caso da porcentagem de mineralização (Figura 26b), a densidade de corrente apresenta o maior impacto positivo tanto em seus efeitos lineares quanto quadráticos. A interação positiva entre *j* e [Fe³⁺] sugere uma sinergia entre essas variáveis, ou seja, seus efeitos combinados podem ser explorados para otimizar a %MIN.

Para melhor compreender os efeitos de interação entre as variáveis *j*.[Fe³⁺:Citrato] na degradação, foram gerados gráficos de superfície de resposta e curva de nível (Figura 27). Como o modelo envolve mais de dois fatores, um deles é mantido constante no ponto central, enquanto os outros dois variam dentro da faixa experimental definida.



Figura 27. Gráfico da (**a**) superfície de resposta e (**b**) curva de nível da % de degradação para as interações significativas entre *j* e [Fe³⁺:Citrato].

Tome: Elaborado pera autora.

O gráfico tridimensional ilustra como a variável dependente varia em função de duas variáveis independentes. Nesse caso, como a % de degradação varia em função dos fatores *j* e $[Fe^{3+}:Citrato]$, que apresentaram interação significativa no processo. A superfície do gráfico apresenta regiões de alta resposta (em vermelho) e baixa resposta (em verde). A curva de nível é uma projeção bidimensional do gráfico de superfície, facilitando a identificação das regiões ótimas de operação.

Pelos gráficos da Figura 27 a e b, pode-se observar que a maior degradação (%DEG > 80) é alcançada com níveis moderados a altos de *j* e concentrações intermediárias de $[Fe^{3+}:Citrato]$. O efeito de *j* na resposta é influenciado por $[Fe^{3+}:Citrato]$, indicando que as variáveis não atuam de forma independente. Quando $[Fe^{3+}:Citrato]$ está em níveis baixos ou altos, o efeito de *j* na degradação é menos pronunciado.

A forma parabólica da superfície indica que tanto j quanto [Fe³⁺:Citrato] apresentam efeitos quadráticos significativos. Isso é consistente com as equações de regressão anteriores,

onde termos quadráticos foram identificados como relevantes.

Para a mineralização da matéria orgânica pelo processo eletro-Fenton, a Figura 28 a e b sugere que há um efeito sinérgico entre as duas variáveis e seu ajuste simultâneo é necessário para melhorar a eficiência. O efeito de *j* é mais pronunciado em níveis intermediários de $[Fe^{3^+}]$, enquanto concentrações muito altas ou muito baixas de $[Fe^{3^+}]$ reduzem o impacto de *j*. Ademais, o gráfico reflete que a região ideal está em níveis moderados a altos de *j* e concentrações controladas de $[Fe^{3^+}]$.

Figura 28. Gráfico da (a) superfície de resposta e (b) curva de nível da % de mineralização para as interações significativas entre j e $[Fe^{3+}]$.



1.23 Planejamento Composto Central 2³ para o Processo fotoeletro-Fenton

O planejamento DCC também foi utilizado para investigar as variáveis e condições experimentais na remoção de cetoprofeno por processo fotoeletro-Fenton com efluente coletado do *wetland* construído (processo WC+FEF). Para os ensaios, as variáveis independentes e faixas experimentais foram os mesmos aplicados no processo eletro-Fenton. A Tabela 11 resume as respostas experimentais de degradação e mineralização para cada combinação de variáveis em estudo.

Ensaios	j (mA cm ⁻²)	[Fe ³⁺] (mg L ⁻¹)	[Fe ³⁺ :Citrato]	Degradação (%)	Mineralização (%)
3	35,000	11,000	1,000	38,1	15,0
10	102,044	7,000	2,000	97,7	44,0
8	85,000	11,000	3,000	75,6	36,2
4	35,000	11,000	3,000	25,4	16,2
15 (C)	60,000	7,000	2,000	70,5	34,6
11	60,000	0,273	2,000	77,1	26,2
17 (C)	60,000	7,000	2,000	70,6	34,7
13	60,000	7,000	0,318	81,9	27,0
14	60,000	7,000	3,682	61,2	25,9
9	17,955	7,000	2,000	15,6	5,7
16 (C)	60,000	7,000	2,000	70,1	34,2
6	85,000	3,000	3,000	97,0	40,2
7	85,000	11,000	1,000	86,8	38,2
1	35,000	3,000	1,000	48,5	12,1
2	35,000	3,000	3,000	45,1	11,0
12	60,000	13,727	2,000	50,6	25,1
5	85,000	3,000	1,000	99,3	45,0

Tabela 11. Resultado do delineamento composto central 2³ com as respostas de degradação e mineralização para o processo FEF.

* $[CET]_0 = 5,47 \pm 0,294 \text{ mg L}^{-1}$; tempo de reação = 90 minutos.

O experimento 5, destacado em vermelho na Tabela 11 apresentou o melhor desempenho, alcançando uma degradação de 99,3% e 45,0% de mineralização, em 90 minutos. Em contrapartida, o experimento 9 teve a pior eficiência, com apenas 15,6% de degradação e 5,7% de mineralização.

Os resultados estatísticos do modelo indicam uma alta confiabilidade na estimativa de ambas as variáveis respostas, com $R^{2}_{DEG} = 0,99755$ e $R^{2}_{MIN} = 0,99155$. Isso porque um alto coeficiente R^{2} garante um ajuste satisfatório do modelo quadrático aos dados experimentais, indicando que o modelo é bem ajustado (DAVARNEJAD; SAHRAEI, 2016). A Figura 29 mostra que há uma boa correspondência entre os valores previstos e observados.

Figura 29. Gráfico de valores observados experimentalmente versus valores previstos pelo modelo em relação a resposta de (**a**) % Degradação e (**b**) % Mineralização.



Fonte: Elaborado pela autora.

Nos dois gráficos, os pontos apresentam uma boa distribuição e estão relativamente próximos da linha, demonstrando uma concordância satisfatória entre os valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo. Embora pequenos desvios sejam notados, especialmente na porcentagem de mineralização, eles não comprometem significativamente a qualidade do modelo. Além disso, os altos valores de R^2 e R^2_{aj} reforçam que o modelo é estatisticamente robusto e confiável para descrever ambos os parâmetros avaliados.

A análise ANOVA, que avalia a significância dos diferentes parâmetros operacionais, considerou nove fatores para as duas variáveis resposta. Desses, seis apresentaram significância estatística (valor-p < 0,05) para a porcentagem de degradação, e cinco para a porcentagem de mineralização. Com base nos coeficientes de regressão estimados e considerando apenas as variáveis significativas, foi possível obter um modelo empírico para prever a degradação de CET e mineralização pelo processo fotoeletro-Fenton:

%DEG = 70,34 + 24,87 *j* - 7,94 [Fe³⁺] - 4,71 [Fe³⁺:Citrato] - 4,67
$$j^2$$
 - 2,12 [Fe³⁺]² - 2,27 [Fe³⁺].[Fe³⁺:Citrato] Equação 30

%MIN =
$$34,39 + 12,42 j - 3,05 j^2 - 2,76 [Fe^{3+}]^2 - 2,48 [Fe^{3+}:Citrato]^2 - 2,48 j.[Fe^{3+}]$$

Equação 31

Assim como no processo eletro-Fenton, a variável densidade de corrente possui um impacto significativo positivo também no processo fotoeletro-Fenton, contribuindo para aumentar a degradação e mineralização. Contudo, seu efeito é limitado devido ao termo quadrático, indicando que há um ponto em que seu aumento deixa de ser benéfico.

O sinal negativo em $[Fe^{3+}]$ e $[Fe^{3+}:Citrato]$ na degradação, sugere que maiores valores dessas duas variáveis reduzem a degradação. Especialmente na mineralização, concentrações altas de $[Fe^{3+}]$ e $[Fe^{3+}:Citrato]$ geralmente são prejudiciais, devido aos termos quadráticos e interações negativos. Corroborando com essa análise, um estudo realizado por MOREIRA et al. (2015), no qual um processo fotoeletro-Fenton UVA mediado por complexos de Fe(III)– carboxilato foi aplicado na remoção do antibiótico trimetoprima, relatou a estequiometria 1:1 do complexo e concentração de Fe³⁺ de 2,0 mg L⁻¹ como condições ótimas.

Ademais, as interações $[Fe^{3+}]$. $[Fe^{3+}:Citrato]$ e *j*. $[Fe^{3+}]$ revelam um efeito antagônico na degradação e mineralização, respectivamente. Nas interações antagônicas, o efeito combinado das variáveis não possibilita uma contribuição na eficiência.

Para compreender a influência relativa de cada fator sobre as variáveis respostas, o gráfico de Pareto foi construído a partir dos efeitos padronizados calculados por meio de análise de variância, utilizando o software *Statistica*.



Figura 30. Gráfico de Pareto para os resultados do planejamento composto central para (**a**) % Degradação e (**b**) % Mineralização.

Fonte: Elaborado pela autora.

O gráfico de Pareto mostra que para ambas as respostas, o efeito linear da densidade de corrente é o mais significativo e positivo, indicando que o aumento dessa variável favorece a degradação e mineralização. Os impactos negativos de [Fe³⁺] e do complexo [Fe³⁺:Citrato] são mais acentuados na mineralização, devido aos termos quadráticos, sugerindo uma maior sensibilidade dessa variável resposta a esses parâmetros. Enquanto, na resposta % de degradação, a interação entre [Fe³⁺].[Fe³⁺:Citrato] têm o menor efeito, dentre os fatores significativos, mas ainda contribuem negativamente para a variação da resposta.

Para melhor compreensão das interações consideradas estatisticamente significativas, gráficos de superfície de resposta e curva de nível foram gerados para cada uma das variáveis independentes (Figura 31a e b).

(a) (b) 4,0 3,5 110 100 90 3,0 2.5 70 60 50 40 [Fe³⁺:Citrato] o/oDEG 2,0 1.5 1,0 0,5 0,0 -2 0 2 10 12 4 6 8 [Fe³⁺]

Figura 31. Gráfico de (a) superfície de resposta e (b) curva de nível da % de degradação para as interações significativas entre $[Fe^{3+}]$ e $[Fe^{3+}:Citrato]$.

Fonte: Elaborado pela autora.

O gráfico de superfície de resposta ilustra como a % de degradação varia em função das variáveis [Fe³⁺] e [Fe³⁺:Citrato]. Observa-se que a superfície é inclinada, apresentando uma queda acentuada em condições altas de [Fe³⁺]. Isso indica que a degradação é maximizada em valores baixos de [Fe³⁺] (< 5 mg L⁻¹) e proporção do complexo entre 1,5 e 2,5.

Figura 32. Gráfico de (**a**) superfície de resposta e (**b**) curva de nível da % de mineralização para as interações significativas entre j e [Fe³⁺].



Fonte: Elaborado pela autora.

O gráfico de superfície de resposta e curva de nível para a interação significativa no processo de mineralização está apresentada na Figura 32. Percebe-se que altas concentrações de $[Fe^{3+}]$ (> 12 mg L⁻¹) impactam negativamente a mineralização, causando uma queda

acentuada, especialmente quando combinadas com valores baixos de densidade de corrente. Pela análise da curva de nível, pode-se considerar que as condições operacionais ótimas para interação entre essas variáveis será quando *j* estiver entre 70 e 90 mA cm⁻² e [Fe³⁺] entre 4 e 10 mg L⁻¹.

1.24 Avaliação Comparativa dos Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada

Para avaliar o desempenho dos processos eletroquímicos de oxidação avançada (OA- H_2O_2 , EF e FEF) no tratamento de água residual contendo o fármaco cetoprofeno, os experimentos com resultados considerados ótimos foram analisados comparativamente. A fotólise (UVA) foi aplicado como "branco" e todos os experimentos foram executados em 90 minutos de reação.

As condições experimentais de cada tratamento são:

- Oxidação anódica, densidade de corrente de 85 mA cm⁻².
- Processo eletro-Fenton, $j = 102 \text{ mA cm}^{-2}$; [Fe³⁺] = 7 mg L⁻¹; [Fe³⁺:Citrato] = 2,0.
- Processo fotoeletro-Fenton, $j = 85 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}:\text{Citrato}] = 1,0$.

1.24.1 Avaliação da degradação de cetoprofeno

Os resultados obtidos para a degradação de cetoprofeno pelos diferentes sistemas de tratamento estão apresentados na Figura 33a. O processo de fotoeletro-Fenton apresentou a maior eficiência, reduzindo praticamente toda a concentração de CET em menos de 60 minutos, seguido pelo eletro-Fenton que alcança uma degradação expressiva em um intervalo de tempo um pouco maior. Em contrapartida, fotólise (UVA) apresentou a menor eficiência, com uma degradação limitada mesmo após 90 minutos. O tratamento com oxidação anódica demonstrou uma eficiência intermediária, com a degradação sendo mais lenta e menos completa do que os processos baseados em Fenton.

Os resultados mostram 75,7 e 92,7% de degradação de CET para os processos OA-H₂O₂ e EF, enquanto aproximadamente 100% de degradação foi observada com FEF (Figura 33b). Apesar de ser classificado como um composto fotoativo e rapidamente fotodegradável (ATTIG et al., 2023), a fotólise sozinha não é suficiente para a remoção eficaz de cetoprofeno. Entretanto, a combinação de eletro-Fenton e irradiação ultravioleta aumenta o poder de oxidação do sistema.

Figura 33. Degradação comparativa de CET por PEOAs. (a) Variação da concentração normalizada de CET com o tempo. (b) Porcentagem de degradação por tratamento.



Fonte: Elaborado pela autora.

Uma tendência semelhante foi observada por BEHROUZEH et al. (2022). Em sua pesquisa, águas residuais contendo DMSO e DMAC foram tratadas usando POAs baseados em Fenton, incluindo os processos foto-Fenton, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton. As maiores eficiências de remoção foram obtidas nos processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton, de acordo com a concentração inicial de poluentes. Esses resultados mostram que eletricidade e radiação UV melhoraram a capacidade do processo Fenton para degradar compostos, assim como aumentam a taxa da reação Fenton.

As constantes de taxa aparentes da reação de oxidação do cetoprofeno foram determinados usando a equação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 20). Os resultados exibidos na Figura 34 mostram a forte correlação entre as taxas de degradação observadas e as constantes cinéticas aparentes. Processos mais eficientes na remoção do

fármaco (FEF e EF) apresentaram maiores constantes cinéticas, refletindo a rapidez das reações envolvidas. Por outro lado, os processos menos eficientes (OA-H₂O₂ e UVA) apresentam valores de k_{ap} mais baixos.



Figura 34. Análise cinética de pseudo-primeira ordem para degradação do cetoprofeno.

Fonte: Elaborado pela autora.

O processo FEF mostrou a maior constante ($k_{ap} = 0,045 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,978$), indicando maior velocidade de degradação, seguido pelo EF ($k_{ap} = 0,032 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,974$) e OA ($k_{ap} = 0,015 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,991$). O UVA, por sua vez, apresentou a menor constante ($k_{ap} = 0,004 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,911$), evidenciando sua limitação em acelerar a degradação. Esses resultados confirmam que a capacidade de oxidação para os tratamentos avaliados segue a ordem fotoeletro-Fenton > eletro-Fenton > oxidação anódica.

É possível observar que o processo fotoeletro-Fenton é ligeiramente superior ao processo eletro-Fenton. Como mostrado nas Equações 11 e 12, quando o tratamento eletro-Fenton é irradiado por luz ultravioleta, ocorre um aumento na eficiência pela aumento da geração de HO[•] devido à fotólise de [Fe(OH)]²⁺, e simultaneamente, produção de íon ferroso por fotólise do íon férrico, justificando os resultados observados na Figura 34.

1.24.2 Avaliação comparativa da eficiência de mineralização

Análise comparativa foi realizada para a eficiência de mineralização dos tratamentos, considerando a eficiência de corrente de mineralização e consumo energético. Apesar de CE_{TOC} se referir ao consumo de energia elétrica necessário para promover a mineralização, neste tópico não foi incluído o consumo de energia da lâmpada usada para irradiar a solução no processo

FEF. A avaliação econômica, com todos os custos de reagentes e energia elétrica será discutida na seção 5.7.

Como esperado, a eficiência aumenta na mesma sequência que o poder de oxidação dos métodos, ou seja: OA-H₂O₂ < EF < FEF. O resultado observado é semelhante aos relatados na literatura (GARCIA-SEGURA; CAVALCANTI; BRILLAS, 2014; GUELFI et al., 2017; GUINEA et al., 2008; SIRÉS et al., 2007; WANG; LI; ESTRADA, 2011).



Figura 35. Eficiência de mineralização pelos tratamentos OA-H₂O₂, EF e FEF.

Fonte: Elaborado pela autora.

O gráfico (Figura 35) mostra que o tratamento fotoeletro-Fenton apresenta a maior mineralização ao longo do processo, alcançando cerca de 45%, seguida pelos processos EF e OA-H₂O₂. A alta eficiência alcançada pelo FEF pode ser relacionada à ação sinérgica da luz UVA que promove a fotólise de vários intermediários acelerando sua conversão em CO₂ (Guinea 2008).

Para os ensaios acima, a eficiência da corrente de mineralização correspondente (ECM) em dado tempo de eletrólise foi estimada pela Equação 22. A Figura 36 destaca o aumento no ECM dos PEOAs testados em cada sistema de acordo com sua capacidade relativa de oxidação.



Figura 36. Eficiência de corrente de mineralização calculada versus o tempo de eletrólise.

Fonte: Elaborado pela autora.

O processo FEF levou ao MCE mais alto, com um valor máximo entre 10 e 20 minutos de eletrólise, diminuindo drasticamente após esse tempo. Em todos os tratamentos nota-se uma eficiência inicial alta, seguida por sua perda progressiva com o prolongamento do processo. Esse aumento da eficiência de correntes nos estágios iniciais pode ser atribuído à formação inicial de grandes quantidades de produtos facilmente mineralizados com Pt(HO[•]), enquanto a queda desse parâmetro em tempos de reação mais longo pode ser associada à presença de menos matéria orgânica, bem como pela formação gradual de produtos mais difíceis de oxidar e/ou fotolisar por UVA (GARCIA-SEGURA; CAVALCANTI; BRILLAS, 2014).

Pelo gráfico também se nota que os processos EF e OA-H₂O₂ mostram um comportamento mais estável ao longo do tempo em comparação ao FEF.

Para cada tratamento, o custo de energia necessário para mineralização total foi calculado a partir da Equação 23 e estão apresentados na Tabela 12.

Fabela 12. Resumo comparativo do processo de mineralização para os PEOAs estudados.						
Tratamento	j (mA cm ⁻²)	%MIN	%ECM	CE _{TOC} (kWh m ⁻³)		
OA-H ₂ O ₂	85	34,2	0,57	31,8		
EF	102	43,1	0,60	33,6		
FEF	85	45,0	1,68	10,7		

Uma análise desses dados revela uma decadência gradual de ECM pelo processo OA-H₂O₂, que pode estar relacionado à produção de quantidades relativas mais baixas de Pt(HO[•]) com o consequente consumo de carga mais específica e perda de eficiência (GARCIA-SEGURA; CAVALCANTI; BRILLAS, 2014). O tratamento FEF mostrou a maior eficiência global, com a maior porcentagem de mineralização (45,0%) e eficiência de corrente (1,68%), enquanto o processo de oxidação anódica, apesar do consumo energético intermediário (31,8 kWh/ m3), não se mostra competitivo devido sua baixa eficiência.

Assim, levando em consideração que a tarifa de energia elétrica da empresa Energisa em Mato Grosso do Sul (MS) é de cerca R\$ 1,116/kWh na tarifa convencional, pode-se estimar um custo de R\$ 35,48; 37,49 e 11,94 por m⁻³, para os processos OA-H₂O₂, EF e FEF, respectivamente. Diante desses dados, o tratamento FEF se destaca como o mais eficiente tanto em termos de eficiência de mineralização quanto de custo-benefício. Seu baixo custo energético confirma sua viabilidade para possível aplicação em escala industrial.

1.25 Avaliação econômica dos processos combinados

O custo do sistema de tratamento de águas residuais é um parâmetro muito importante. Além de versatilidade, segurança, facilidade de automação e compatibilidade ambiental, a escolha de um bom método de tratamento também deve considerar seu custo operacional (MACHADO; VASCONCELOS, 2017).

Diversas variáveis (pessoal, manutenção, energia elétrica, materiais, serviços, instalação, entre outras) devem ser levadas em consideração no cálculo do custo operacional de um tratamento. Entretanto, neste trabalho foi realizada uma estimativa, levando em conta os m³ de efluente tratado e considerando apenas o custo dos insumos químicos e de energia elétrica. Ademais, ressalta-se que os tratamentos oxidativos avançados desse estudo foram realizados em condições de escala de laboratório e a avaliação descrita nesta seção é para fins de comparação dos sistemas combinados que foram analisados nesta pesquisa.

Os valores dos produtos químicos e da tarifa de energia elétrica referem-se a cotações atualizadas, realizadas no mês de novembro de 2024. A tarifa de energia elétrica foi a estabelecida pela empresa fornecedora de energia na cidade de Campo Grande (MS). O custo dos insumos foi calculado multiplicando a concentração do reagente usado para tratar 1 m³ pelo seu preço (SILVA et al., 2021). A quantidade dos reagentes aplicada nos cálculos, foi a condição estabelecida nos experimentos considerados ótimos para cada um dos processos. Os cálculos foram feitos como descrito por (CAVALHERI, 2022; SILVA et al., 2021).

Em todos os tratamentos aqui avaliados (OA-H₂O₂, EF e FEF) foram incluídos o custo do sulfato de sódio e o consumo elétrico da bomba de recirculação, compressor de ar, fonte de alimentação e agitador magnético. Além dos custos supracitados, nos processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton também foi considerado o custo do sulfato de ferro III e citrato de sódio. No caso do FEF também foi incluído o valor de consumo elétrico da lâmpada. Considerando que os PEOAs estavam associados ao *wetland* construído, o consumo elétrico da bomba que envia efluente para o WC-FV-FS foi adicionado a todas as avaliações. Importante destacar que a bomba utilizada no sistema WC-FV-FS precisava de apenas 45 minutos para enviar 1 m³ de efluente ao *wetland*., tendo esse dado sido utilizado no cálculo do consumo da bomba periférica.

Após a cotação dos valores dos produtos químicos foi assumido que o custo de citrato de sódio é R\$ 68,22/kg, o custo do sulfato de ferro III R\$ 88,58/kg e de sulfato de sódio R\$ 50,46/kg. A energia consumida foi estimada aproximadamente em R\$ 1,116/kWh, referentes ao valor do mês de novembro de 2024, na cidade de Campo Grande (MS).

abela 13. Estimativas de custos operacionais para os tratamentos integrados WC com PEOA					
Tratamento	Custo elétrico (R\$ m ⁻³)	Custo insumo (R\$ m ⁻³)	Custo total (R\$ m ⁻³)		
WC+OA	65,23	358,26	423,49		
WC+EF	67,73	392,64	460,37		
WC+FEF	71,93	368,67	440,6		

O tratamento WC+OA apresenta o menor custo total (R\$ 423,49 m⁻³), sendo o mais econômico entre os três processos. No entanto, possui baixa eficiência em termos de degradação e mineralização, o que pode limitar sua aplicação em situações que demandam uma alta qualidade no efluente tratado. Apesar do custo reduzido, sua baixa eficiência é um fator decisivo para não o escolher quando a remoção de contaminantes for essencial. Por outro lado, o processo WC+EF possui o maior custo total (R\$ 460,37 m⁻³), associado principalmente às maiores concentrações de sulfato de ferro III e citrato de sódio necessários para degradação eficiente de cetoprofeno.

O WC+FEF, com um custo total de R\$ 440,60 m⁻³, destaca-se como o processo mais eficiente, com a maior porcentagem de mineralização e degradação entre os três métodos. Embora tenha o maior custo elétrico (R\$ 71,93 m⁻³) devido a utilização da lâmpada UVA, seu custo de insumos intermediário (R\$ 368,67 m⁻³) torna-o uma escolha viável para aplicações onde a alta remoção de contaminantes é crucial, justificando o investimento adicional.

Portanto, salienta-se que a escolha do método ideal depende do equilíbrio entre custo e eficiência. Apesar do tratamento WC+OA ser a opção mais econômica, esse processo apresenta uma eficiência baixa na remoção do fármaco cetoprofeno. Já o sistema combinado WC+FEF, apresenta-se como a melhor escolha em termos de eficiência e custo-benefício, especialmente em contextos que exigem altos níveis de degradação e mineralização.

1.26 Resultados dos Parâmetros Físico-Químicos

Analisar parâmetros físico-químicos após o tratamento de águas residuais é essencial para avaliar a eficiência do processo, garantir a conformidade com padrões legais e proteger o meio ambiente e a saúde pública (DOS SANTOS, 2007). Esses parâmetros fornecem informações detalhadas sobre a qualidade final do efluente e a sua adequação para descarte ou reuso.

A Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011) regulamenta as condições e padrões para o lançamento de efluentes líquidos em corpos hídricos. Os efluentes só podem ser lançados diretamente em corpos d'água após tratamento, desde que atendam aos padrões estabelecidos pela legislação, devendo respeitar a classe de enquadramento do curso d'água (definido pela Resolução CONAMA nº 357/2005).

Nesse sentido, o monitoramento dos parâmetros físico-químicos é uma etapa crucial no gerenciamento de águas residuais, permitindo não apenas comprovar a eficácia do tratamento, mas também assegurar a sustentabilidade ambiental e o cumprimento das normas regulatórias, visto que o lançamento em corpos hídricos não deve alterar as condições de qualidade do corpo receptor (BRASIL, 2005).

Na Tabela 14 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas dos efluentes estudados. As amostras nomeadas como UASB e UASB-CET correspondem ao efluente secundário pós reator UASB, sem e com adição de 25 mg L⁻¹ de CET, respectivamente. As siglas WCFV e WCFV-CET correspondem ao efluente coletado na saída do *wetland*, também sem e com adição do fármaco. Os processos combinados WC+PEOA (WC+OA, WC+EF e WC+FEF) equivalem ao efluente de saída do *wetland* no tempo de pico, que passaram pelo respectivo tratamento por oxidação avançada.

As eficiências de remoção foram calculadas a partir da concentração média entre o afluente (pós reator UASB) e o efluente.

Amostra	рН	Condutividade (mS cm ⁻¹)	Turbidez (NTU)	$\frac{DQO}{(mg L^{-1})}$	DBO (mg L ⁻¹)
UASB	$6,63 \pm 0,20$	$1,02 \pm 0,01$	$91,27 \pm 7,77$	$452,75 \pm 4,59$	$162,3 \pm 9,09$
UASB-CET	$7,30 \pm 0,36$	$1,00 \pm 0,01$	90,90 ± 5,65	$491,25 \pm 2,47$	186,91 ± 11,44
WCFV	$5{,}79 \pm 0{,}19$	$0{,}58 \pm 0{,}09$	$22,\!83\pm3,\!84$	$133,\!40\pm7,\!64$	$24,\!75\pm3,\!18$
WCFV-CET	$5{,}83 \pm 0{,}09$	$0{,}57 \pm 0{,}03$	$24{,}59\pm4{,}52$	$158{,}00\pm2{,}83$	$25{,}32\pm1{,}39$
WC+UVA	$5{,}92\pm0{,}11$	$0{,}54\pm0{,}01$	$19,\!26\pm1,\!05$	$152{,}00\pm2{,}83$	$22{,}90 \pm 2{,}97$
WC+OA	$5{,}78 \pm 0{,}02$	$8{,}91 \pm 0{,}04$	$14{,}55\pm0{,}64$	$88,\!00 \pm 11,\!31$	$18,\!00 \pm 2,\!83$
WC+EF	$5{,}88 \pm 0{,}04$	$8,\!76\pm0,\!03$	$7,\!94\pm0,\!86$	$73,50 \pm 6,36$	$13,\!45 \pm 1,\!20$

Tabela 14. Resultados de parâmetros físico-químicos dos efluentes e pós-tratamentos com PEOAs.

WC+FEF	$5,59 \pm 0,01$	$8,58 \pm 0.08$	$4,43 \pm 0,99$	$60,50 \pm 4,95$	$10,50 \pm 1,41$
	0,0 / _ 0,0 /	0,00 = 0,00	.,	00,00 = 1,70	10,00 = 1,11

O pH das amostras variou de 5,59 a 7,30, estando todos os efluentes analisados dentro do intervalo permitido Resolução CONAMA nº 430/2011 (5,0 a 9,0).

A turbidez é o parâmetro que mede a opacidade da água, causada pela presença de partículas em suspensão (DOS SANTOS, 2007). Dentro dos processos oxidativos avançados, aqueles que utilizam luz UV, são afetados pela turbidez da amostra, visto que um nível excessivo de turbidez pode reduzir a foto mineralização dos poluentes presentes no efluente, devido aos efeitos de blindagem que atenuam a penetração da luz e diminuem a absorção de fótons de luz (MIGUEL et al., 2024; SOUZA et al., 2019). Nesse sentido, WCs são uma opção de pré-tratamento aos POAs, devido sua capacidade em reduzir efetivamente a turbidez, como pode ser observado na Figura 37. O sistema utilizado neste estudo apresentou uma média de remoção de 73% para esse parâmetro.

Além disso, a eficiência média obtida para DQO e DBO, entre entrada e saída do *wetland*, foi de 68% e 86%, respectivamente. Ambos os parâmetros estão relacionados com a matéria orgânica dissolvida no efluente. A demanda química de oxigênio reflete a carga orgânica total e a demanda bioquímica indica a fração biodegradável da matéria orgânica. Geralmente, a eficiência de remoção de DQO e DBO em sistemas *wetlands* são iguais ou superior a 70% (SEZERINO; PELISSARI, 2021b, 2021a; ZHANG et al., 2014). De forma geral, o WC-FV-FS do estudo apresentou bom desempenho global, com altas eficiências de remoção de turbidez, DQO e DBO.





Ao comparar os tratamentos WC+OA, WC+EF e WC+FEF, é evidente que há

Fonte: Elaborado pela autora.

diferenças significativas em suas eficiências de remoção de turbidez, DQO e DBO. O tratamento com oxidação anódica apresentou uma eficiência na remoção de turbidez de 84,0%, 82,1% para DQO e 90,4% para DBO.

No sistema WC+EF, observou-se uma ligeira melhora em relação ao WC+OA. O processo alcançou 91,3% de remoção de turbidez, 85,0% de remoção de DQO e 92,8% de remoção de DBO. Os valores finais de DQO (73,5 mg/L) e DBO (13,45 mg/L) atendem aos limites da legislação ambiental. A melhora na eficiência pode estar associada à maior geração de radicais hidroxila altamente reativos, que promovem uma degradação mais completa da matéria orgânica.

Já o tratamento FEF apresentou o melhor desempenho entre os três tratamentos estudados. Este processo alcançou 95,1% de remoção de turbidez, 87,7% de DQO e 94,9% de DBO, com valores finais de DQO (60,5 mg L⁻¹) e DBO (10,5 mg L⁻¹) em conformidade com a legislação. A maior eficiência do processo pode ser explicada pela combinação de reações eletroquímicas e fotocatalíticas, que aumentam a geração de espécies reativas e intensificam a mineralização da matéria orgânica.

Os valores elevados de condutividade em todos os tratamentos são devido à adição de sulfato de sódio como eletrólito suporte no sistema eletroquímico. Destaca-se aqui que a maior concentração de íons dissolvidos pode ser uma limitação ambiental dependendo do corpo receptor. Maiores estudos são necessários para avaliar a eficácia dos processos eletroquímicos, adicionando uma menor concentração e até mesmo sem adição, do eletrólito suporte.

Em resumo, comparando os três sistemas estudados, o processo combinado WC+FEF foi o tratamento utilizado neste trabalho mais eficaz para atender aos padrões ambientais, seguido pelo WC+EF, que apresenta uma eficiência razoável. O tratamento com oxidação anódica, por sua vez, mostrou-se limitado em termos de remoção de matéria orgânica e turbidez, sendo menos competitivo em relação aos outros dois processos.

Além de melhorar a qualidade do efluente, atendendo os padrões de lançamento, de acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011, o efluente tratado pelo sistema WC+FEF também pode ser indicado para reuso.

1.27 Avaliação da Ecotoxicidade Aguda

Apesar da degradação de poluentes orgânicos tóxicos ser o principal objetivo do tratamento de POAs, o desaparecimento dos poluentes não significa sua mineralização completa, bem como o desaparecimento da toxicidade (KUMARI; KUMAR, 2023; WANG; WANG, 2021). Isso porque, durante o tratamento o contaminante pode produzir produtos

intermediários com menor, igual ou até maior toxicidade (FERRANDO-CLIMENT et al., 2017; SERRANO-MARTÍNEZ et al., 2020; SILVA et al., 2016, 2019). Por isso, a avaliação da toxicidade é de extrema importância, para avaliar com precisão o desempenho dos tratamentos.

Os testes de toxicidade aguda são considerados a primeira etapa na investigação de toxicidade (MOVIA; BRUNI-FAVIER; PRINA-MELLO, 2020) e avaliam, em condições controladas, a resposta de bioindicadores às modificações específicas em um período curto de tempo (POMPÊO; MOSCHINI-CARLOS; LÓPEZ-DOVAL, 2022). Dada a importância do uso de diferentes bioensaios para entender os efeitos do estresse no ecossistema (PINTO et al., 2021), neste trabalho *Artemia salina* e *Lactuca sativa* foram empregados para avaliar a toxicidade dos efluentes tratados pelos processos combinados WC+PEOAs.

1.27.1 Ecotoxicidade em Artemia salina

Bioensaios com *Artemia salina* são comumente empregados para avaliar a toxicidade de efluentes devido a sua capacidade de tolerar elevadas concentrações de sal (PALÁCIO et al., 2012; SALAY et al., 2024; SVENSSON et al., 2005). Os náuplios desse microcrustáceo são considerados um sistema modelo simples e adequado para testes de toxicidade aguda (TROMPETA et al., 2019), por serem sensíveis a uma variedade de compostos tóxicos. Durante o ensaio, as larvas são expostas à substância de teste, e após a exposição, a mortalidade das larvas é monitorada e correlacionada com a toxicidade da amostra (SILVA; SILVA, 2023).

Os resultados obtidos, com níveis de toxicidade expressos em unidades toxicas (UTs), que foram calculados a partir da Equação 13, são mostrados na Figura 38a. A análise de toxicidade em *Artemia salina* das diferentes amostras revela distintas intensidades de toxicidade associadas aos processos e às combinações utilizadas.

Destaca-se que, no controle negativo (solução salina a 36 g L⁻¹) não foi observado a morte dos organismos testados.



Figura 38. UT e classificação da toxicidade dos efluentes estudados, frente ao bioindicador Artemia salina.

Fonte: Elaborado pela autora.

A análise das amostras revela variações significativas nos níveis de toxicidade dos efluentes. Os resultados do efluente secundário pós reator UASB indicam o potencial tóxico do fármaco cetoprofeno. Observa-se que o efluente UASB apresenta toxicidade leve com um índice de 0,6. Quando o fármaco foi adicionado, a toxicidade aumentou significativamente para 1,29, sendo classificada como tóxico.

Após uma revisão sobre a distribuição global do cetoprofeno no meio ambiente e sua ecotoxicidade para animais e plantas aquáticos, TYUMINA et al. (2023) classificaram CET como um composto perigoso para os ecossistemas aquáticos. Entretanto, ALKIMIN et al. (2020) destacaram a necessidade de mais estudos sobre os efeitos associados a exposição de organismos a esse fármaco, visto que seus efeitos ecotoxicológicos em organismos não alvo são pouco caracterizados, apesar de seu uso e frequência de ocorrência em matrizes aquáticas.

Os resultados mostram que os tratamentos envolvendo sistemas de *wetlands* construídos apresentam boa eficiência na redução da toxicidade, especialmente quando combinados com tecnologias avançadas. Em termos de eficiência de remoção, o WCFV removeu em média 44% da toxicidade.

Com relação as soluções tratadas pelos processos oxidativos avançados, nenhuma toxicidade aguda significativa foi observada, indicando que o sistema combinado WC+PEOA têm alta capacidade de tratar efluente secundário contaminado com cetoprofeno. O tratamento WC+FEF resultou em uma toxicidade mínima (0,09 UT), classificada como sem toxicidade, evidenciando sua alta eficácia. De maneira similar, os tratamentos WC+EF e WC+OA também foram eficientes, com níveis de toxicidade de 0,2 e 0,37 UT, respectivamente, ambos

igualmente classificados como sem toxicidade.

Embora todos os três métodos sejam eficazes na redução da toxicidade, o FEF se destaca como a solução mais completa e avançada para o tratamento de efluentes complexos. O tratamento com oxidação anódica alcançou uma remoção de 48,61% indicando ser um método eficaz, mas com menor eficiência de remoção em comparação aos demais. O EF, por sua vez, apresentou uma eficiência de remoção de 72,22%, destacando-se como uma opção eficaz. O FEF apresentou o melhor desempenho, com a maior eficiência de remoção (87,5%).

Por outro lado, o uso de WC+UVA, que combina o *wetland* construído com exposição à luz ultravioleta, apresentou uma toxicidade de 0,8, classificado como toxicidade leve. Isso indica que esse processo, embora útil, não é tão eficaz quanto os métodos mencionados anteriormente.

SEIBERT et al. (2018) estudaram a toxicidade de lixiviado de aterro sanitário (LAS) tratado pelo processo FEF e relatou uma redução da toxicidade. As amostras tratadas apresentaram uma dose letal CL_{50} de 20,00 em comparação a CL_{50} de 7,0 do LAS bruto. Os resultados aqui apresentados apresentam conformidade com estudos de CAVALHERI et al. (2023), no qual um processo combinado de *wetlands* construído com processo foto-Fenton solar reduziu a toxicidade inicial em 78,90%, tornando o efluente não tóxico (UT < 0,4).

De forma geral, os resultados ressaltam a importância de tecnologias combinadas para a redução da toxicidade de efluentes. Os resultados sugerem que, dentre os processos avaliados, o FEF combinado com *wetland* construído de fluxo vertical se destaca como a alternativa mais promissora para a redução da toxicidade do cetoprofeno.

1.27.2 Ecotoxicidade em Lactuca sativa

A toxicidade dos efluentes também foram avaliadas utilizando sementes de *Lactuca sativa* (alface). A alface é um dos vegetais folhosos mais amplamente consumidos no mundo, podendo ser facilmente submetida a diferentes estresses abióticos, como a presença de produtos farmacêuticos (LEITÃO et al., 2021). Nesse sentido, bioensaios com essa espécie podem ser considerados uma ferramenta útil para o controle de qualidade de efluentes de ETE, especialmente no caso de reuso para irrigação agrícola (REDE et al., 2019; RUEDA-MÁRQUEZ et al., 2020).

Os efeitos primários e mais evidentes de compostos tóxicos em plantas são a inibição da germinação de sementes e a inibição do crescimento de raízes (PINO et al., 2016). Nessa pesquisa a eficácia dos sistemas de tratamento foi avaliada a partir dos efeitos fitotóxicos dos efluentes no processo de germinação de sementes e desenvolvimento da radícula nos primeiros

cinco dias de crescimento (CHAN-KEB et al., 2022). Dados de alongamento de raiz e número de sementes germinadas foram usados para calcular o índice de germinação (IG) e o índice de crescimento relativo (ICR) a partir das Equações 23 e 24, respectivamente. A Figura 39 mostra os dados da porcentagem de germinação (%IG) das sementes de *Lactuca sativa*.

As sementes germinadas no controle negativo foram consideradas 100% de germinação. No controle positivo não foram observadas germinações das sementes.

Uma semente foi considerada germinada quando a radícula foi visivelmente detectada. Os critérios de controle de qualidade incluíram uma taxa de germinação superior a 90% e um coeficiente de variação para alongamento da raiz inferior a 30% nos tratamentos de controle (SOBRERO; RONCO, 2004).



Figura 39. Índice de Germinação (%) dos efluentes antes e pós-tratamento com WC e WC+PEOAs.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de IG acima de 80% indicam amostras pouco tóxicas, devido à ausência de substâncias fitotóxicas, ou em concentrações muito baixas. Já os valores entre 50 e 80% podem indicar uma presença moderada dessas substâncias e IG abaixo de 50% indica alta toxicidade recorrente da presença dessas substâncias (MAÑAS; DE LAS HERAS, 2018).

Os resultados mostram que os efeitos fitotóxicos da inibição da germinação de sementes para *Latuca sativa*, após adição do fármaco, são pequenos. A variação nos efluentes secundários pós reator UASB, sem e com adição de CET, foi de apenas 15%. Isso é consistente com resultados relatados por outros autores. Por exemplo, PINO et al. (2016) investigaram a toxicidade de quinze fármacos e verificaram que a exposição de sementes a concentrações de até 1000 mg L⁻¹ resultou em inibição da germinação de menos de 12%. HILLIS et al. (2011) também relataram a ausência de efeitos significativos na germinação de sementes de *Lactuca* sativa após exposição a produtos farmacêuticos

De acordo com REDE et al. (2019), essa baixa variação quando exposta à fármacos, pode ser explicada pelo fato de que a germinação de sementes é um processo conservador e o tegumento da semente funciona como uma barreira protetora que protege o embrião da planta do impacto negativo de contaminantes. No entanto, é importante destacar que, como as plantas podem absorver os fármacos por difusão, através de paredes celulares e membranas, e acumulá-los em seus tecidos, a presença desses contaminantes no solo pode ser um risco potencial à qualidade de produtos agrícolas (CHRISTOU et al., 2017, 2019; DI BACCIO et al., 2017).

Em contrapartida, observa-se uma diminuição da %IG para os efluentes dos tratamentos combinados WC+PEOA. BIRUK et al. (2017) descobriram que sementes de alface são mais sensíveis a extratos contendo elementos inorgânicos do que extratos orgânicos. Ademais, a raiz pode apresentar maior sensibilidade às soluções aquosas com compostos dissolvidos, devido ao contato direto na absorção do efluente, gerando um estresse fisiológico e, consequentemente, provocando alterações no crescimento da radícula.

Nesse contexto, a diminuição do IG para esses efluentes pode estar associada à adição do eletrólito suporte Na₂SO₄ no sistema eletroquímico. A condutividade elétrica, que mede indiretamente a concentração de íons dissolvidos, foi significativamente maior nas amostras tratadas por processos oxidativos avançados, que apresentaram valores superiores a 8 mS cm⁻¹ para esse parâmetro. As correlações negativas entre condutividade e alongamento da raiz também foram detectadas usando sementes de repolho chinês e tomate (TAM; TIQUIA, 1994).

Apesar do decremento no índice de germinação, WC+EF e WC+FEF mostraram valores de IG acima de 80%, indicando a ausência de subprodutos intermediários altamente tóxicos durante a degradação do cetoprofeno, ou, se existir, em concentrações muito baixas. Em particular, o sistema WC+OA foi o processo mais tóxico, apresentando o menor IG dentre todas as amostras analisadas. Em contrapartida, FEF apresentou a menor toxicidade entre os sistemas combinados estudados.

Os resultados obtidos nesse bioensaio sugerem a necessidade de mais estudos e de otimização dos processos de tratamento analisado, considerando concentrações e outros tipos de eletrodos suportes no tratamento eletroquímico, visando contribuir na mitigação de seus efeitos na espécie vegetal, assim como áreas costeiras, solos e culturas.

1.28 Sistema Integrado Wetland Construído e Processo Fotoeletro-Fenton

Entre os três PEOAs avaliados neste estudo, o processo fotoeletro-Fenton integrado a unidade WC-FV-FS destacou-se pela eficiência de degradação e mineralização, assim como a

redução da toxicidade dos efluentes tratados. Além disso, a possibilidade de uso da luz solar como fonte de irradiação UV é um atrativo para esse processo, pela redução de gastos energéticos.

O sistema combinado (WC+FEF) atingiu 100% de degradação do cetoprofeno e uma taxa de mineralização de 90,7%. Essa abordagem integrada não apenas atende aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental brasileira em termos de melhoria dos parâmetros físicoquímicos, mas também demonstra ser uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes contendo contaminantes, como os produtos farmacêuticos.

Apesar disso, destaca-se a necessidade de ajustes operacionais, como a avaliação do impacto da adição do eletrólito suporte (Na₂SO₄) no custo e na eficiência do sistema. Por isso, estudos complementares são sugeridos para otimizar ainda mais essa tecnologia de tratamento proposta.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo, foi avaliado o desempenho de sistemas combinados de *wetlands* construídos com processos eletroquímicos de oxidação avançada no tratamento de efluentes contendo o fármaco cetoprofeno, operando em pH próximo ao neutro. Três processos eletroquímicos foram testados (OA-H₂O₂, EF e FEF) para identificar o sistema mais adequado à decomposição do fármaco e à remoção de carbono orgânico total.

A unidade de *wetland* construído demonstrou uma remoção de 77% do cetoprofeno. O processo de fotoeletro-Fenton destacou-se como a alternativa mais vantajosa, considerando eficiência de degradação, mineralização e consumo energético. As condições ideais para remoção de CET com o processo FEF ($j = 85 \text{ mA cm}^{-2}$; [Fe³⁺] = 3 mg L⁻¹; [Fe³⁺:Citrato] = 1,0) alcançaram 99,3% de degradação e 45% de mineralização, com custo energético total de 10,7 kWh m⁻³.

Todavia, os sistemas combinados apresentaram melhor desempenho. Os resultados confirmam a eficácia do sistema integrado na degradação de cetoprofeno sem necessidade de ajuste de pH. O *wetland* construído de fluxo vertical integrado com processo oxidativo avançado fotoeletro-Fenton alcançou 100% de degradação do fármaco cetoprofeno e 90,7% de mineralização. Essa combinação mostrou-se promissora, pois o *wetland* construído possui alta eficiência na remoção da turbidez, facilitando a absorção da radiação pelo processo fotoeletro-Fenton e, consequentemente, potencializando a remoção do contaminante. Os custos operacionais estimados, considerando insumos químicos e energia elétrica, foram de R\$ 440,60 m⁻³.

Ademais, o sistema demonstrou eficácia na remoção dos parâmetros físico-químicos DQO, DBO e turbidez, e na redução da toxicidade em *Artemia salina*, com valores de unidade toxica inferiores a 0,4. Contudo, a adição de eletrólito suporte aumentou a condutividade do meio, reduzindo o índice de germinação em sementes de *Lactuca sativa*. Ainda assim, os valores de IG superiores a 80% indicaram a ausência de subprodutos intermediários altamente tóxicos durante a degradação do cetoprofeno por FEF.

Ressalta-se a importância de ensaios ecotoxicológicos com múltiplos bioindicadores, complementando análises físico-químicas em uma abordagem integrada para avaliar os impactos ambientais de descargas e as cargas tóxicas associadas. Estudos futuros devem explorar ajustes na concentração e no tipo de eletrólitos suporte, para otimizar o desempenho do tratamento eletroquímico, visando ampliar suas aplicações tecnológicas e diminuir custos associados à adição desse insumo.

Os resultados deste trabalho destacam o potencial das Soluções Baseadas na Natureza

quando integradas a tecnologias avançadas para o tratamento de águas residuais. A combinação de *wetlands* construídos, que são sistemas sustentáveis e ecológicos, com processos como Eletro-Fenton e Fotoeletro-Fenton, promove uma abordagem complementar. Enquanto os *wetlands* reduzem naturalmente a carga orgânica e compostos tóxicos, os processos oxidativos avançados garantem a degradação eficiente de poluentes persistentes, como o cetoprofeno. Essa sinergia não apenas aumenta a eficiência na remoção de contaminantes, mas também minimiza os impactos ambientais, promovendo a sustentabilidade.

Assim, a integração da unidade de *wetlands* construídos com tecnologias avançadas surge como uma solução inovadora e promissora para superar os desafios do tratamento de águas residuais, principalmente frente aos contaminantes farmacêuticos, combinando eficiência no tratamento com preservação ambiental.

7 REFERÊNCIAS

ABRAHAMSON, H. B.; REZVANI, A. B.; BRUSHMILLER, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron(II1) with citric acid and other carboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta**, v. 226, p. 117–127, 1994.

AFONSO-OLIVARES, C.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. Occurrence and environmental impact of pharmaceutical residues from conventional and natural wastewater treatment plants in Gran Canaria (Spain). Science of the Total Environment, v. 599–600, p. 934–943, 2017.

AFSA, S. et al. Occurrence of 40 pharmaceutically active compounds in hospital and urban wastewaters and their contribution to Mahdia coastal seawater contamination. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 1941–1955, 2020.

AGUIAR, C. A. S. et al. Solid-phase extraction of pesticide residues from surface water using a lab-made lower-retention sorbent. **Quimica Nova**, v. 41, n. 6, p. 641–647, 2018.

AHILE, U. J. et al. Stability of iron chelates during photo-Fenton process: The role of pH, hydroxyl radical attack and temperature. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, 2020a.

AHILE, U. J. et al. A review on the use of chelating agents as an alternative to promote photo-Fenton at neutral pH: Current trends, knowledge gap and future studies. **Science of the Total Environment**, v. 710, 2020b.

AHMED, M. B. et al. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 274–298, 2017.

AHMED, S.; GOGINA, E.; MAKISHA, N. Photodegradation of phenol using UVC-activated persulfate and chelated-Fe(III) combined system: RSM modeling, mechanism, effect of coexisting ions, and effect of heavy species. **Journal of Water Process Engineering**, v. 60, 2024.

ALEXA, E. T. et al. Occurrence and Removal of Priority Substances and Contaminants of Emerging Concern at the WWTP of Benidorm (Spain). Water (Switzerland), v. 14, n. 24, 1 dez. 2022.

ALIZADEH FARD, M.; BARKDOLL, B. Effects of oxalate and persulfate addition to Electrofenton and Electrofenton-Fenton processes for oxidation of Ketoprofen: Determination of reactive species and mass balance analysis. **Electrochimica Acta**, v. 265, p. 209–220, 2018.

ALKIMIN, G. D. et al. Evaluation of ketoprofen toxicity in two freshwater species: Effects on biochemical, physiological and population endpoints. **Environmental Pollution**, v. 265, 2020.

ALMAGRA. ALMAGRA. Cultura y Naturaleza. Disponível em: https://almagraculturaynaturaleza.blogspot.com/. Acesso em: 17 out. 2024.

AN, S. et al. Oxidative degradation of bisphenol A by Bio-Fenton reaction equipped with glucose oxidase and ferric citrate: Degradation kinetics and pathway. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, 2023.

ANA. ATLAS ESGOTOS: ATUALIZAÇÃO DA BASE DE DADOS DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS NO BRASIL. Brasília: ANA, 2020.

ANDRADE, H. N. DE et al. Global insight into the occurrence, treatment technologies and ecological risk of emerging contaminants in sanitary sewers: Effects of the SARS-CoV-2 coronavirus pandemic. **Science of the Total Environment**, v. 921, 2024.

ANVISA. Farmacopeia Brasileira. Volume II – Monografias. 6. ed. Brasília: ANVISA, 2019. v. 2

ANVISA. ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO MERCADO FARMACÊUTICO 2023. Brasília: ANVISA, 2024.

APHA/AWWA/WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. [s.l.] American Water Works Association, 2017.

ASADOLLAHZADEH, M. et al. Response surface methodology based on central composite design as a

chemometric tool for optimization of dispersive-solidification liquid-liquid microextraction for speciation of inorganic arsenic in environmental water samples. **Talanta**, v. 123, p. 25–31, 2014.

ASCAR, L. et al. Nonsteroidal anti-inflammatory drug determination in water samples by HPLC-DAD under isocratic conditions. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 24, n. 7, p. 1160–1166, 2013.

ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. A Comparison of Central Composite Design and Taguchi Method for Optimizing Fenton Process. **Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

ATES, M. et al. Comparative evaluation of impact of Zn and ZnO nanoparticles on brine shrimp (Artemia salina) larvae: Effects of particle size and solubility on toxicity. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, v. 15, p. 225–233, 2013.

ATTIG, J. BEN et al. Advanced oxidation and a metrological strategy based on CLC-MS for the removal of pharmaceuticals from pore & surface water. **Chemosphere**, v. 333, p. 138847, 2023.

ÁVILA, C. et al. Boosting pharmaceutical removal through aeration in constructed wetlands. **Journal of Hazardous Materials**, v. 412, p. 125231, 2021.

AYDIN, S.; AYDIN, M. E.; ULVI, A. Monitoring the release of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in the receiving environment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 36887–36902, 2019.

BA, D.; BOYACI, I. H. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 836–845, 2007.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 1–9, 2012.

BAGUR-GONZÁLEZ, M. G. et al. Toxicity assessment using Lactuca sativa L. bioassay of the metal(loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site. Journal of Soils and Sediments, v. 11, n. 2, p. 281–289, 2011.

BARBOSA, M. O. et al. Spatial and seasonal occurrence of micropollutants in four Portuguese rivers and a case study for fluorescence excitation-emission matrices. **Science of the Total Environment**, v. 644, p. 1128–1140, 2018.

BAUTISTA, O. V; FISCHER, G.; CÁRDENAS, J. F. Cadmium and chromium effects on seed germination and root elongation in lettuce, spinach and Swiss chard Efecto del cadmio y cromo sobre la germinación y elongación radical de lechuga, espinaca y acelga. **Agronomía Colombiana**, v. 31, n. 1, 2013.

BAYATI, M. et al. Assessing the efficiency of constructed wetlands in removing PPCPs from treated wastewater and mitigating the ecotoxicological impacts. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 231, 2021.

BEHERA, S. K. et al. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4351–4360, 2011.

BEHROUZEH, M. et al. Application of Photo-Fenton, Electro-Fenton, and Photo-Electro-Fenton processes for the treatment of DMSO and DMAC wastewaters. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, 2022.

BHATTACHARYA, S. Central Composite Design for Response Surface Methodology and Its Application in Pharmacy. Em: **Response Surface Methodology in Engineering Science**. Online: IntechOpen, 2021.

BIEL-MAESO, M. et al. Occurrence, distribution and environmental risk of pharmaceutically active compounds (PhACs) in coastal and ocean waters from the Gulf of Cadiz (SW Spain). Science of the Total Environment, v. 612, p. 649–659, 2018.

BIRUK, L. N. et al. Toxicity and genotoxicity assessment in sediments from the Matanza-Riachuelo river basin (Argentina) under the influence of heavy metals and organic contaminants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, p. 302–311, 2017.

BOLONG, N. et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, p. 229–246, 2009.

BOTERO-COY, A. M. et al. 'An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater'. **Science of the Total Environment**, v. 642, p. 842–853, 2018.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. ON THE EXPERIMENTAL ATTAINMENT OF OPTIMUM CONDITIONS. Journal of the Royal Statistical Society SERIES B (METHODOLOGICAL), v. 13, n. 1, p. 1–38, 1951.

BRANDT, E. M. F. et al. Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 718–726, 2013.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. (CONAMA, Ed.)Brasília, Brasília, DF, 2011. Disponível em: https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770. Acesso em: 25 set. 2024

BRASIL. **GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021**. Brasília, DF, 2021. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html. Acesso em: 24 set. 2024

BRAUN, A. M.; OLIVEROS, E. How to evaluate photochemical methods for water treatment. **Water Science** and Technology, v. 35, n. 4, p. 17–23, 1997.

BRILLAS, E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-fenton and solar photoelectro-fenton. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 25, n. 3, p. 393–417, 2014.

BRILLAS, E. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. **Chemosphere**, v. 250, 2020.

BRILLAS, E. Progress of homogeneous and heterogeneous electro-Fenton treatments of antibiotics in synthetic and real wastewaters. A critical review on the period 2017–2021. Science of the Total Environment, v. 819, p. 153102, 2022a.

BRILLAS, E. Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. A review. **Separation and Purification Technology**, v. 284, 2022b.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6570–6631, 2009.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CALZA, P. et al. Chemometric assessment and investigation of mechanism involved in photo-Fenton and TiO2 photocatalytic degradation of the artificial sweetener sucralose in aqueous media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 71–79, 2013.

CAN-GÜVEN, E. Advanced treatment of dye manufacturing wastewater by electrocoagulation and electro-Fenton processes: Effect on COD fractions, energy consumption, and sludge analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 300, p. 113784, 2021.

CARDOSO, R. et al. Effective degradation of phenacetin in wastewater by (photo)electro-Fenton processes: Investigation of variables, acute toxicity, and intermediates. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, 2024.

CARTAXO, A. DA S. B. et al. CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EM ÁGUAS DESTINADAS AO CONSUMO HUMANO: OCORRÊNCIA, IMPLICAÇÕES E TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO. Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 8, p. 61814-61827, 2020.

CASADO, J. Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, 2019.

CASAS, M. E.; MATAMOROS, V. Novel Constructed Wetland Configurations for the Removal of Pharmaceuticals in Wastewater. Em: **The Handbook of Environmental Chemistry**. [s.l.] Springer, 2021. v. 108p. 163–190.

CASTIGLIONI, S. et al. Data on occurrence and fate of emerging contaminants in a urbanised area. **Data in Brief**, v. 17, p. 533–543, 2018.

CAVALHERI, P. S. DESEMPENHO DE TECNOLOGIAS AVANÇADAS E COMBINADAS COM WETLAND CONSTRUÍDO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO. Tese—Campo Grande: Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2022.

CAVALHERI, P. S. et al. Optimization of a combined system of vertical flow constructed wetland and solar photo-Fenton for ketoprofen removal in sewage and landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 475, p. 146282, 2023.

CCANCCAPA-CARTAGENA, A. et al. Suspect, non-target and target screening of emerging pollutants using data independent acquisition: Assessment of a Mediterranean River basin. Science of the Total Environment, v. 687, p. 355–368, 2019.

ČESEN, M. et al. Seasonal and spatial variations in the occurrence, mass loadings and removal of compounds of emerging concern in the Slovene aqueous environment and environmental risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 242, p. 143–154, 2018.

CHAFI, S.; AZZOUZ, A.; BALLESTEROS, E. Occurrence and distribution of endocrine disrupting chemicals and pharmaceuticals in the river Bouregreg (Rabat, Morocco). **Chemosphere**, v. 287, 2022.

CHAGAS, F. W. M. DAS; MANGAS, M. B. P.; SILVA, J. G. Determination of Emerging Contaminants in Water Samples in Brazil by Voltammetric Techniques: A Literature Review. **Revista Virtual de Quimica**, v. 15, n. 1, p. 92–121, 2023.

CHAN-KEB, C. A. et al. ACUTE PHYTOTOXICITY OF FOUR COMMON PHARMACEUTICALS ON THE GERMINATION AND GROWTH OF Lactuca sativa L. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 20, n. 5, p. 3737–3746, 2022.

CHEMSPIDER. **Ketoprofen**. Disponível em: <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.3693.html>. Acesso em: 15 fev. 2024.

CHEN, Y. et al. Occurrence, removal and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in rural wastewater treatment wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 566–567, p. 1660–1669, 2016a.

CHEN, Y. et al. Occurrence, removal and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in rural wastewater treatment wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 566–567, p. 1660–1669, 1 out. 2016b.

CHERNICHARO, C. A. DE et al. Contribuição para o aprimoramento de projeto, construção e operação de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto sanitário - Parte 1: Tópicos de Interesse. **Revista DAE**, v. 66, n. 214, p. 5–16, 2018.

CHERNOVA, E.; ZHAKOVSKAYA, Z.; BEREZINA, N. Occurrence of pharmaceuticals in the Eastern Gulf of Finland (Russia). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 48, p. 68871–68884, 2021.

CHRISTOU, A. et al. Long-term wastewater irrigation of vegetables in real agricultural systems: Concentration of pharmaceuticals in soil, uptake and bioaccumulation in tomato fruits and human health risk assessment. **Water Research**, v. 109, p. 24–34, 2017.

CHRISTOU, A. et al. Uptake and bioaccumulation of three widely prescribed pharmaceutically active
compounds in tomato fruits and mediated effects on fruit quality attributes. Science of the Total Environment, v. 647, p. 1169–1178, 2019.

CORNELLI, R. et al. MÉTODOS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA. **REA – Revista de estudos ambientais**, v. 16, n. 2, p. 20–36, 2014.

COSTA, C. R. et al. A toxicidade em Ambientes Aquáticos: discussão e métodos de AvaliAção. **Quim. Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008.

DAI, G. et al. Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China. **Chemosphere**, v. 119, p. 1033–1039, 2015.

D'ALESSIO, M. et al. Occurrence and removal of pharmaceutical compounds and steroids at four wastewater treatment plants in Hawai'i and their environmental fate. Science of the Total Environment, v. 631–632, p. 1360–1370, 2018.

DAVARNEJAD, R.; SAHRAEI, A. Industrial wastewater treatment using an electrochemical technique: an optimized process. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 9622–9634, 2016.

DE KOSTER, J. et al. Co-formulation of ketoprofen with tulathromycin alters pharmacokinetic and pharmacodynamic profile of ketoprofen in cattle. **Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics**, v. 45, p. 69–82, 2022.

DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S. Assessment of iron chelates efficiency forphoto-Fenton at neutral pH. Water Research, v. 61, p. 232–242, set. 2014.

DE OLIVEIRA, M. et al. Ibuprofen and caffeine removal in vertical flow and free-floating macrophyte constructed wetlands with Heliconia rostrata and Eichornia crassipes. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 458–467, 2019.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011.

DELGADO-VARGAS, C. A. et al. An efficient simultaneous degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim by photoelectro-Fenton process under non-modified pH using a natural citric acid source: study of biodegradability, ecotoxicity, and antibacterial activity. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 42275–42289, 2022.

DENG, F.; BRILLAS, E. Advances in the decontamination of wastewaters with synthetic organic dyes by electrochemical Fenton-based processes. **Separation and Purification Technology**, v. 316, 2023.

DI BACCIO, D. et al. Response of Lemna gibba L. to high and environmentally relevant concentrations of ibuprofen: Removal, metabolism and morpho-physiological traits for biomonitoring of emerging contaminants. **Science of the Total Environment**, v. 584–585, p. 363–373, 2017.

DOMÍNGUEZ, J. R. et al. Anodic oxidation of ketoprofen on boron-doped diamond (BDD) electrodes. Role of operative parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 1012–1018, 2010.

DOS SANTOS, A. B. **AVALIAÇÃO TÉCNICA DE SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2007.

DUAN, Y. P. et al. Acidic pharmaceuticals in domestic wastewater and receiving water from hyper-urbanization city of China (Shanghai): Environmental release and ecological risk. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 1, p. 108–116, 2013.

EL FELS, L.; HAFIDI, M.; OUHDOUCH, Y. Artemia salina as a new index for assessment of acute cytotoxicity during co-composting of sewage sludge and lignocellulose waste. **Waste Management**, v. 50, p. 194–200, 2016.

FANG, T. H. et al. The occurrence and distribution of pharmaceutical compounds in the effluents of a major sewage treatment plant in Northern Taiwan and the receiving coastal waters. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 7, p. 1435–1444, 2012.

FANG, T. H.; LIN, C. W.; KAO, C. H. Occurrence and distribution of pharmaceutical compounds in the

Danshuei River Estuary and the Northern Taiwan Strait. Marine Pollution Bulletin, v. 146, p. 509–520, 2019.

FENG, L. et al. Degradation of anti-inflammatory drug ketoprofen by electro-oxidation: Comparison of electro-Fenton and anodic oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 8406–8416, 2014.

FENG, X. et al. Effect of Fe(III)/citrate concentrations and ratio on the photoproduction of hydroxyl radicals: Application on the degradation of diphenhydramine. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 7007–7012, 2012.

FENG, Y. J.; LI, X. Y. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. **Water Research**, v. 37, p. 2399–2407, 2003.

FERNANDES, P. A. A.; DIAS, E. H. O. **ANÁLISE DE CONFIABILIDADE DE UMA ETE DE MÉDIO PORTE COM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS COM AERAÇÃO PROLONGADA**. Curitiba: [s.n.]. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/360823195>.

FERNÁNDEZ-LÓPEZ, C. et al. Comparison of the removal efficiencies of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants in the region of Murcia, Spain. **Ecological Engineering**, v. 95, p. 811–816, 2016.

FERRANDO-CLIMENT, L. et al. Elimination study of the chemotherapy drug tamoxifen by different advanced oxidation processes: Transformation products and toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 168, p. 284–292, 2017.

FERREIRA, C. M. TESTES DE TOXICIDADE AQUÁTICA PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL. **Biológico**, v. 65, n. 1, p. 17–18, 2003.

FLORIPES, T. C. et al. Occurrence of drugs and endocrine disrupters in raw and treatment sewage in the city of Belo Horizonte / MG, Brazil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 6, p. 1199–1211, 2018.

FLUXUS DESIGN ECOLÓGICO. **O que são Wetlands construídos?** Disponível em: https://fluxus.eco.br/https://fluxus.eco.br/>https://

FRANCINI, A. et al. Removal of micro-pollutants from urban wastewater by constructed wetlands with Phragmites australis and Salix matsudana. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 36474–36484, 2018.

FUKUDA, I. M. et al. Design of experiments (DoE) applied to pharmaceutical and analytical quality by design (QbD). **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 54, n. Special Issue, 2018.

GARCIA-SEGURA, S. et al. Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 681, p. 36–43, 2012.

GARCIA-SEGURA, S.; CAVALCANTI, E. B.; BRILLAS, E. Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton. From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 588–598, 2014.

GHIMIRE, U. et al. Wetlands for wastewater treatment. **Water Environment Research**, v. 91, p. 1378–1389, 2019.

GIBSON, G. et al. "Old" and "new" contaminants and their management: learning from the past, looking to the future. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 45, n. 4, p. 1091–1105, 2023.

GIKAS, G. D. et al. Removal of emerging pollutants in horizontal subsurface flow and vertical flow pilot-scale constructed wetlands. **Processes**, v. 9, 2021.

GILLIS, P. L. et al. The impact of municipal wastewater effluent on field-deployed freshwater mussels in the Grand River (Ontario, Canada). **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 134–143, 2014.

GLOBE NEWSWIRE. **Non-Steroidal Anti-inflammatory Drugs Global Market Research Report 2023**. Disponível em: https://www.globenewswire.com/en/news-release/2023/10/17/2761282/28124/en/Non-Steroidal-Anti-inflammatory-Drugs-Global-Market-Research-Report-2023.html>. Acesso em: 29 out. 2024.

GOMES JÚNIOR, O. et al. Degradation mechanism of fipronil and its transformation products, matrix effects and toxicity during the solar/photo-Fenton process using ferric citrate complex. **Journal of Environmental Management**, v. 269, 2020.

GÓMEZ, M. J. et al. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, v. 66, n. 6, p. 993–1002, 2007.

GORBOUNOV, M. et al. To DoE or not to DoE? A Technical Review on & Roadmap for Optimisation of Carbonaceous Adsorbents and Adsorption Processes. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 41, p. 111–128, 2022.

GOZZI, F. et al. Treatment of single and mixed pesticide formulations by solar photoelectro-Fenton using a flow plant. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 503–513, 2017.

GRACIA-LOR, E. et al. Measuring biomarkers in wastewater as a new source of epidemiological information: Current state and future perspectives. **Environment International**, v. 99, p. 131–150, 2017.

GUELFI, D. R. V. et al. Degradation of the insecticide propoxur by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond/air-diffusion cell. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 6083–6095, 2017.

GUINEA, E. et al. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 42, p. 499–511, 2008.

GUPTA, A. K. et al. Wastewater Engineering: Issues, Trends, and Solutions. Reino Unido: CRC Press, 2024.

GUSTAVSSON, B. M. et al. Chemical monitoring of Swedish coastal waters indicates common exceedances of environmental thresholds, both for individual substances as well as their mixtures. **Marine Pollution Bulletin**, v. 122, n. 1–2, p. 409–419, 2017.

HANAFIAH, Z. M. et al. Determination and risk assessment of pharmaceutical residues in the urban water cycle in Selangor Darul Ehsan, Malaysia. **PeerJ**, v. 11, 2023.

HANRAHAN, G. et al. CHEMOMETRICS AND STATISTICS | Experimental Design. Encyclopedia of Analytical Science, p. 8–13, 2005.

HARMS, C. A. et al. Safety of multiple-dose intramuscular ketoprofen treatment in loggerhead turtles (caretta caretta). **Journal of Zoo and Wildlife Medicine**, v. 52, n. 1, p. 126–132, 2021.

HIJOSA-VALSERO, M. et al. Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters. **Water Research**, v. 44, p. 3669–3678, 2010.

HIJOSA-VALSERO, M. et al. Influence of design, physico-chemical and environmental parameters on pharmaceuticals and fragrances removal by constructed wetlands. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 11, p. 2527–2534, 2011.

HILLIS, D. G. et al. Effects of ten antibiotics on seed germination and root elongation in three plant species. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 60, n. 2, p. 220–232, 2011.

IBGE. Censo Demográfico 2022 - Características dos domicílios. Rio de Janeiro: [s.n.].

IDE, A. H. et al. Occurrence of Pharmaceutical Products, Female Sex Hormones and Caffeine in a Subtropical Region in Brazil. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 45, 2017.

ILYAS, H.; VAN HULLEBUSCH, E. D. Performance comparison of different types of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and their transformation products: a review. Environmental Science and Pollution ResearchSpringer, , 2020.

IPEA. CADERNOS ODS - ODS 6 ASSEGURAR A DISPONIBILIDADE E GESTÃO SUSTENTÁVEL DA ÁGUA E SANEAMENTO PARA TODAS E TODOS. Brasília: Ministério da Econonomia, 2019.

ISARAIN-CHÁVEZ, E. et al. Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H2O2 electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe2+ regeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, p. 361–369, 2010.

IZADI, P. et al. Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the environment: Where were we and how far we have come? **Environmental Pollution**, v. 267, 2020.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas Resumo. **Scientia Chromatographica**, v. 2, p. 13–25, 2010.

JIANG, X. et al. PPCPs in a drinking water treatment plant in the Yangtze River Delta of China: Occurrence, removal and risk assessment. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 13, n. 2, 2019.

JIMÉNEZ-BAMBAGUE, E. M.; MADERA-PARRA, C. A.; MACHUCA-MARTINEZ, F. The occurrence of emerging compounds in real urban wastewater before and after the COVID-19 pandemic in Cali, Colombia. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, v. 33, 2023.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 6. ed. [s.l.] Abes, 2011.

JURADO, A.; VÁZQUEZ-SUÑÉ, E.; PUJADES, E. Urban groundwater contamination by non-steroidal antiinflammatory drugs. **Water (Switzerland)**, v. 13, n. 5, 2021.

KADLEC, R. H.; WALLACE, S. D. TREATMENT WETLANDS. 2. ed. [s.l.] CRC Press, 2009.

KALČÍKOVÁ, G.; ZAGORC-KONČAN, J.; GOTVAJN, A. Ž. Artemia salina acute immobilization test: A possible tool for aquatic ecotoxicity assessment. **Water Science and Technology**, v. 66, n. 4, p. 903–908, 2012.

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

KANTOR, T. G. Ketoprofen: A Review of Its Pharmacologic and Clinical Properties. **Pharmacotherapy: The Journal of Human Pharmacology and Drug Therapy**, v. 6, n. 3, p. 93–102, 1986.

KASIRI, M. B.; KHATAEE, A. R. Photooxidative decolorization of two organic dyes with different chemical structures by UV/H2O2 process: Experimental design. **Desalination**, v. 270, p. 151–159, 2011.

KATSUMATA, H. et al. Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 180, n. 1–2, p. 38–45, 2006.

KERMIA, A. E. B.; FOUIAL-DJEBBAR, D.; TRARI, M. Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, p. 963–970, 2016.

KHASAWNEH, O. F. S.; PALANIANDY, P. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 150, p. 532–556, 2021.

KHURI, A. I.; MUKHOPADHYAY, S. Response surface methodology. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, v. 2, p. 128–149, 2010.

KIDD, K. A. et al. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. **PNAS**, v. 104, n. 21, p. 8897–8901, 2007.

KLIDI, N. et al. Electrochemical treatment of paper mill wastewater by electro-Fenton process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 841, p. 166–171, 15 maio 2019.

KOLTSAKIDOU, A. et al. Photolysis and photocatalysis of the non-steroidal anti-inflammatory drug Nimesulide under simulated solar irradiation: Kinetic studies, transformation products and toxicity assessment. **Science of the Total Environment**, v. 689, p. 245–257, 2019.

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 804–817, 2010.

KOT-WASIK, A.; JAKIMSKA, A.; ŚLIWKA-KASZYŃSKA, M. Occurrence and seasonal variations of 25

pharmaceutical residues in wastewater and drinking water treatment plants. Environmental Monitoring and Assessment, v. 188, n. 12, 2016.

KRISHNAKUMAR, P. K. et al. Toxicity evaluation of treated refinery effluent using brine shrimp egg and larval bioassay. **Fishery Technology**, v. 44, n. 1, p. 85–92, 2007.

KUCZYNSKA, J.; NIERADKO-IWANICKA, B. New uses of ketoprofen - a review of studies from 2015 to 2021. Current Issues in Pharmacy and Medical Sciences, v. 35, n. 1, p. 16–20, 2022.

KUMAR GUPTA, A. et al. Wastewater Engineering: Issues, Trends, and Solutions. Estados Unidos: CRC Press, 2023.

KUMAR, M. et al. Current research trends on emerging contaminants pharmaceutical and personal care products (PPCPs): A comprehensive review. **Science of the Total Environment**, v. 859, 2023.

KUMAR, R. et al. A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, p. 100219, 2022.

KUMARI, P.; KUMAR, A. ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. **Results in Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 100122, 2023.

LACINA, P.; MRAVCOVÁ, L.; VÁVROVÁ, M. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometric detection for the analysis of selected drug residues in wastewater and surface water. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 25, n. 1, p. 204–212, 2013.

LANCHEROS, J. C. et al. Ibuprofen and Naproxen removal from domestic wastewater using a Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland coupled to Ozonation. **Ecological Engineering**, v. 135, p. 89–97, 2019.

LAPWORTH, D. J. et al. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p. 287–303, 2012.

LARSSON, E.; AL-HAMIMI, S.; JÖNSSON, J. Å. Behaviour of nonsteroidal anti-inflammatory drugs and eight of their metabolites during wastewater treatment studied by hollow fibre liquid phase microextraction and liquid chromatography mass spectrometry. **Science of the Total Environment**, v. 485–486, n. 1, p. 300–308, 2014.

LEE, B. C. Y. et al. A comprehensive review of Design of experiment (DOE) for water and wastewater treatment application - Key concepts, methodology and contextualized application. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, 2022.

LEE, R. Statistical Design of Experiments for Screening and Optimization. Chemie-Ingenieur-Technik, v. 91, n. 3, p. 191–200, 2019.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. Chem. Rev, v. 93, p. 671–698, 1993.

LEITÃO, I. et al. Stress response of lettuce (Lactuca sativa) to environmental contamination with selected pharmaceuticals: A proteomic study. **Journal of Proteomics**, v. 245, p. 104291, 2021.

LEIVISKÄ, T.; RISTEELÄ, S. Analysis of pharmaceuticals, hormones and bacterial communities in a municipal wastewater treatment plant – Comparison of parallel full-scale membrane bioreactor and activated sludge systems. **Environmental Pollution**, v. 292, 2022.

LI, H. et al. Emerging Pollutants – Part I: Occurrence, Fate and Transport. Water Environment Research, v. 87, n. 10, p. 1849–1872, 2015.

LIBRALATO, G. et al. A review of toxicity testing protocols and endpoints with Artemia spp. Ecological Indicators, v. 69, p. 35–49, 2016.

LINDQVIST, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. **Water Research**, v. 39, n. 11, p. 2219–2228, 2005.

LIU, D. et al. Enhanced degradation of ibuprofen by heterogeneous electro-Fenton at circumneutral pH. **Chemosphere**, v. 209, p. 998–1006, 2018.

LIWARSKA-BIZUKOJC, E. Evaluation of Ecotoxicity of Wastewater from the Full-Scale Treatment Plants. **Water**, v. 14, n. 3345, 2022.

LOPEZ-HERGUEDAS, N. et al. Comprehensive micropollutant characterization of wastewater during Covid-19 crisis in 2020: Suspect screening and environmental risk prioritization strategy. **Science of the Total Environment**, v. 873, 2023.

LÓPEZ-SERNA, R. et al. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain. **Environmental Pollution**, v. 174, p. 305–315, 2013.

LUNDSTEDT, T. et al. Experimental design and optimization. **Pharmaceutical Analysis, P.O. Box**, v. 42, p. 3–40, 1998.

LYU, J. et al. Testing the toxicity of metals, phenol, effluents, and receiving waters by root elongation in Lactuca sativa L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 225–232, 2018.

MACHADO, E. C. S.; VASCONCELOS, M. D. P. S. L. IMPLEMENTATION OF A SEWAGE TREATMENT STATION IN THE AYAPUÁ SET IN THE CITY OF MANAUS. Journal of Engineering and Technology for Industrial Applications, v. 3, n. 11, p. 85–95, 2017.

MACHULEK, A. et al. Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the photo-fenton process. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 24, p. 8459–8463, 2007.

MACHULEK, A. et al. Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. Em: PUZYN, T. (Ed.). Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update. Rijeka: InTech, 2012. p. 270–292.

MACHULEK JR., A. et al. Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants. Em: **Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment**. [s.l.] InTech, 2013. p. 141–166.

MACIEL, E. B. et al. Eficiência da estação de tratamento de efluentes do Município de Corrente, Estado do Piauí, Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 8, n. 19, p. 883–894, 2021.

MADI-AZEGAGH, K. et al. Applied of central composite design for the optimization of removal yield of the ketoprofen (KTP) using electrocoagulation process. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 54, n. 18, p. 3115–3127, 2019.

MADIKIZELA, L. M.; MUTHWA, S. F.; CHIMUKA, L. Determination of Triclosan and Ketoprofen in River Water and Wastewater by Solid Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography. **S. Afr. J. Chem.**, v. 67, p. 143–150, 2014.

MAGALHÃES, D. DE P.; FERRÃO FILHO, A. DA S. A ECOTOXICOLOGIA COMO FERRAMENTA NO BIOMONITORAMENTO DE ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS A ECOTOXICOLOGIA COMO FERRAMENTA NO BIOMONITORAMENTO DE ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS. **Oecol. Bras**, v. 12, n. 3, p. 355–381, 2008.

MAHTAB, M. S.; FAROOQI, I. H.; KHURSHEED, A. Sustainable approaches to the Fenton process for wastewater treatment: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 1480–1484, 2021.

MAJUMDER, A.; GUPTA, B.; GUPTA, A. K. Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation. **Environmental Research**, v. 176, 2019.

MAKALA, A. et al. Impact of artificial infiltration on the removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs during treatment of surface water. **Energies**, v. 14, n. 8406, 2021.

MALYAN, S. K. et al. Mechanistic understanding of the pollutant removal and transformation processes in the constructed wetland system. **Water Environment Research**, v. 93, p. 1882–1909, 2021.

MAÑAS, P.; DE LAS HERAS, J. Phytotoxicity test applied to sewage sludge using Lactuca sativa L. and Lepidium sativum L. seeds. International Journal of Environmental Science and Technology, v. 15, p. 273–

280, 2018.

MARANATA, G. J.; SURYA, N. O.; HASANAH, A. N. Optimising factors affecting solid phase extraction performances of molecular imprinted polymer as recent sample preparation technique. **Heliyon**, v. 7, 2021.

MARCHESE, S. et al. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in surface water and wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Chromatographia**, v. 58, n. 5–6, p. 263–269, 2003.

MARCU, D.; CRISTEA, V.; DARABAN, L. Dose-dependent effects of gamma radiation on lettuce (Lactuca sativa var. capitata) seedlings. **International Journal of Radiation Biology**, v. 89, p. 219–223, 2013.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water. Applied Catalysis B: EnvironmentalElsevier B.V., 5 jul. 2023.

MARTÍNEZ-PACHÓN, D. et al. Treatment of wastewater effluents from Bogotá – Colombia by the photoelectro-Fenton process: Elimination of bacteria and pharmaceutical. **Science of the Total Environment**, v. 772, 2021.

MARTINS, A. C. R. et al. Avaliação da toxicidade das tinturas de aroeira e de romã através do bioensaio com Artemia salina. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 3, 2021.

MATAMOROS, V. et al. Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. **Water Research**, v. 43, n. 1, p. 55–62, 2009.

MATAMOROS, V.; RODRÍGUEZ, Y.; BAYONA, J. M. Mitigation of emerging contaminants by full-scale horizontal flow constructed wetlands fed with secondary treated wastewater. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 222–227, 2017.

MATAMOROS, V.; SALVADÓ, V. Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pondconstructed wetland system for removing emerging contaminants. **Chemosphere**, v. 86, n. 2, p. 111–117, 2012.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. Acta Scientiarum, v. 23, n. 6, p. 1537–1546, 2001.

MAZUCATO, V. S. H. et al. COMPORTAMENTO DE WETLAND CONSTRUÍDO DE FLUXO VERTICAL COM FUNDO PARCIALMENTE SATURADO NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NITROGENADA E FÓSFORO. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 56506–56520, 2020.

MENNILLO, E. et al. Ecotoxicological properties of ketoprofen and the S(+)-enantiomer (dexketoprofen): Bioassays in freshwater model species and biomarkers in fish PLHC-1 cell line. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 37, p. 201–212, 2018.

MESARIČ, T. et al. High surface adsorption properties of carbon-based nanomaterials are responsible for mortality, swimming inhibition, and biochemical responses in Artemia salina larvae. **Aquatic Toxicology**, v. 163, p. 121–129, 2015.

METHATHAM, T.; LU, M. C.; RATANATAMSKUL, C. Effect of operating parameters on triclosan degradation by Fenton's reagents combined with an electrochemical system. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 4–6, p. 920–928, 2014.

MIDASSI, S.; BEDOUI, A.; BENSALAH, N. Efficient degradation of chloroquine drug by electro-Fenton oxidation: Effects of operating conditions and degradation mechanism. **Chemosphere**, v. 260, 1 dez. 2020.

MIGUEL, E. DA S. C. et al. Optimizing sewage treatment by UV/H2O2 process and vertical flow constructed wetland integration. **Journal of Water Process Engineering**, v. 64, 2024.

MOLNAROVA, L. et al. Monitoring Pharmaceuticals and Personal Care Products in Healthcare Effluent Wastewater Samples and the Effectiveness of Drug Removal in Wastewater Treatment Plants Using the UHPLC-MS/MS Method. **Molecules**, v. 29, 2024.

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

1110, 2017.

MORAIS, R. L. et al. Electrochemical remediation of industrial pharmaceutical wastewater containing hormones in a pilot scale treatment system. **Eclética Química Journal**, v. 44, n. 1, 2019.

MOREIRA, F. C. et al. Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III)-carboxylate complexes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 34–44, 2015.

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.

MOUSAVI, L.; TAMIJI, Z.; KHOSHAYAND, M. R. Applications and opportunities of experimental design for the dispersive liquid–liquid microextraction method – A review. **Talanta**, v. 190, p. 335–356, 2018.

MOVIA, D.; BRUNI-FAVIER, S.; PRINA-MELLO, A. In vitro Alternatives to Acute Inhalation Toxicity Studies in Animal Models—A Perspective. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, n. 549, p. 1–10, 2020.

NADAIS, H. et al. Bio-electro-Fenton process for the degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 401–410, 2018.

NAIR, A. T.; MAKWANA, A. R.; AHAMMED, M. M. The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: a review. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 3, p. 464–478, 2014.

NAPOLEÃO, D. C. et al. Use of the photo-Fenton process to discover the degradation of drugs present in water from the Wastewater Treatment Plants of the pharmaceutical industry. **AFINIDAD**, v. 75, n. 581, p. 23–31, 2017.

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

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**, v. 299, p. 1–15, 2012.

NUNES, B. S. et al. Use of the genus Artemia in ecotoxicity testing. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 2, p. 453–462, 2006.

OAKS, J. L. et al. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. **Nature**, v. 427, p. 630–633, 2004.

OHORO, C. R. et al. Distribution and chemical analysis of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environmental systems: A review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 17, 2019.

OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. ANÁLISE DA CONFIABILIDADE DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS. **Eng. sanit. ambient.**, v. 12, p. 389–398, 2007.

OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. Reliability analysis of wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 42, n. 4–5, p. 1182–1194, 2008.

OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. Performance evaluation of UASB reactor systems with and without post-treatment. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 7, p. 1299–1306, 2009.

OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. Performance evaluation of different wastewater treatment technologies operating in a developing country. **Journal of Water Sanitation and Hygiene for Development**, v. 1, n. 1, p. 37–56, 2011.

OLIVEIRA, S. M. A. C.; VON SPERLING, M. AVALIAÇÃO DE 166 ETES EM OPERAÇÃO NO PAÍS, COMPREENDENDO DIVERSAS TECNOLOGIAS. PARTE 1 - ANÁLISE DE DESEMPENHO. **Eng. sanit. ambient**, v. 10, n. 4, p. 347–357, 2005a.

OLIVEIRA, S. M. A. C.; VON SPERLING, M. AVALIAÇÃO DE 166 ETES EM OPERAÇÃO NO PAÍS,

COMPREENDENDO DIVERSAS TECNOLOGIAS. PARTE 2 - INFLUÊNCIA DE FATORES DE PROJETO E OPERAÇÃO. **Eng. sanit. ambient**, v. 10, n. 4, p. 358–368, 2005b.

OTURAN, N. et al. Oxidation/mineralization of 2-Nitrophenol in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 661, n. 1, p. 66–71, 1 out. 2011.

OVERTON, O. C. et al. Wetland Removal Mechanisms for Emerging Contaminants. Land, v. 12, n. 472, 2023.

PACHECO, C. R. et al. Emerging contaminants, SARS-COV-2 and wastewater treatment plants, new challenges to confront: A short review. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, 2021.

PACHECO-ÁLVAREZ, M. O. A. et al. Some approximations on the effect of the supporting electrolyte towards electrochemical advanced oxidation degradation of Reactive Orange 84 (RO84). Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 943, 2023.

PAÍGA, P. et al. Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation. Science of the Total Environment, v. 648, p. 582–600, 2019.

PALÁCIO, S. M. et al. ESTUDO DA TOXICIDADE DE EFLUENTE TÊXTIL TRATADO POR FOTO-FENTON ARTIFICIAL UTILIZANDO AS ESPÉCIES LACTUCA SATIVA E ARTEMIA SALINA. **ENGEVISTA**, v. 14, n. 2, p. 127–134, 2012.

PALLI, L. et al. Occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants of Tuscany: An effectbased approach to evaluate the potential environmental impact. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 222, n. 4, p. 717–725, 2019.

PAPAGEORGIOU, M.; KOSMA, C.; LAMBROPOULOU, D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 547–569, 2016.

PARDE, D. et al. A review of constructed wetland on type, treatment and technology of wastewater. **Environmental Technology and Innovation**, v. 21, 2021.

PARIDA, V. K. et al. Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105966, 2021.

PAROLINI, M. Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review. **Science of the Total Environment**, v. 740, 2020.

PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. et al. In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the fenton reagent: A potentially important new water treatment technology. **Water Research**, v. 40, p. 1754–1762, 2006.

PERSOONE, G. et al. A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. **Environmental Toxicology**, v. 18, n. 6, p. 395–402, 2003.

PESCKE, I. K.; PEREZ, K. J.; MUELLER DE LARA, D. SE NÃO AGORA, QUANDO? ÁGUA E SANEAMENTO COMO ODS DA AGENDA 2030 E A REALIDADE NO RIO GRANDE DO SUL (BRASIL). **Revbea**, v. 17, n. 2, p. 433–451, 2022.

PETRIE, B.; CAMACHO-MUÑOZ, D. Analysis, fate and toxicity of chiral non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewaters and the environment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 1, p. 43–75, 2021.

PETROVIĆ, M. et al. Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole-linear ion trap in different types of water in Serbia. Science of the Total Environment, v. 468–469, p. 415–428, 2014.

PINO, M. R. et al. Phytotoxicity of 15 common pharmaceuticals on the germination of Lactuca sativa and photosynthesis of Chlamydomonas reinhardtii. Environmental Science and Pollution Research, v. 23, p.

22530-22541, 2016.

PINO PÉREZ, O.; LAZO, F. J. ENSAYO DE Artemia: ÚTIL HERRAMIENTA DE TRABAJO PARA ECOTOXICÓLOGOS Y QUÍMICOS DE PRODUCTOS NATURALES Artemia BIOASSAY: USEFUL WORKING TOOL FOR ECOTOXICOLOGISTS AND CHEMISTS OF NATURAL PRODUCTS. **Rev. Protección Veg**, v. 22, n. 1, p. 34–43, 2010.

PINTO, E. et al. Changes in macrominerals, trace elements and pigments content during lettuce (Lactuca sativa L.) growth: Influence of soil composition. **Food Chemistry**, v. 152, p. 603–611, 2014.

PINTO, I. et al. Assessment of water quality in Aguieira reservoir: Ecotoxicological tools in addition to the Water Framework Directive. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 208, p. 111583, 2021.

POMPÊO, M.; MOSCHINI-CARLOS, V.; LÓPEZ-DOVAL, J. C. Aspectos da ecotoxicidade em ambientes aquáticos. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2022.

PONCE-ROBLES, L. et al. Risk assessment for uptake and accumulation of pharmaceuticals by baby leaf lettuce irrigated with reclaimed water under commercial agricultural activities. **Journal of Environmental Management**, v. 324, 2022.

POYATOS, J. M. et al. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. Water, Air, and Soil Pollution, v. 205, p. 187–204, 2010.

PRÁŠKOVÁ, E. et al. The effects of subchronic exposure to ketoprofen on early developmental stages of common carp. Acta Veterinaria Brno, v. 82, n. 3, p. 343–347, 2013.

PRAVEENKUMARREDDY, Y. et al. Assessment of non-steroidal anti-inflammatory drugs from selected wastewater treatment plants of Southwestern India. **Emerging Contaminants**, v. 7, p. 43–51, 2021.

PREIGSCHADT, I. A. et al. Optimization of ketoprofen adsorption from aqueous solutions and simulated effluents using H2SO4 activated Campomanesia guazumifolia bark. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 2, p. 2122–2135, 2022.

RAMÍREZ-MORALES, D. et al. Pharmaceuticals, hazard and ecotoxicity in surface and wastewater in a tropical dairy production area in Latin America. **Chemosphere**, v. 346, 2024.

RANGASAMY, B. et al. Developmental toxicity and biological responses of zebrafish (Danio rerio) exposed to anti-inflammatory drug ketoprofen. **Chemosphere**, v. 213, p. 423–433, 2018.

RASTOGI, A.; TIWARI, M. K.; GHANGREKAR, M. M. A review on environmental occurrence, toxicity and microbial degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs). Journal of Environmental Management, v. 300, 2021.

RAVURI, H. G. et al. Pharmacokinetic Evaluation of a Novel Transdermal Ketoprofen Formulation in Healthy Dogs. **Pharmaceutics**, v. 14, n. 646, 2022.

REDE, D. et al. Individual and mixture toxicity evaluation of three pharmaceuticals to the germination and growth of Lactuca sativa seeds. **Science of the Total Environment**, v. 673, p. 102–109, 2019.

REIS, E. O. et al. Occurrence, removal and seasonal variation of pharmaceuticals in Brasilian drinking water treatment plants. **Environmental Pollution**, v. 250, p. 773–781, 2019.

REKAB, K.; SHAIKH, M. **STATISTICS: a series of TEXTBOOKS and MONOGRAPHS Statistical Design of Experiments with Engineering Applications**. Reino Unido: CRC Press, 2005.

RENÇBER, S.; KARAVANA, S. Y.; ÖZYAZICI, M. Bioavailability File: KETOPROFEN. J. Pharm. Sci, v. 34, p. 203–216, 2009.

REYES-CONTRERAS, C. et al. Evaluation of PPCPs removal in a combined anaerobic digester-constructed wetland pilot plant treating urban wastewater. **Chemosphere**, v. 84, p. 1200–1207, 2011.

REYES-CONTRERAS, C. et al. Temporal evolution in PPCP removal from urban wastewater by constructed wetlands of different configuration: A medium-term study. **Chemosphere**, v. 88, p. 161–167, 2012.

RIBEIRO, J. P.; NUNES, M. I. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. **Environmental Research**, v. 197, 2021.

RIBEIRO, T. B. et al. Contribuição para o aprimoramento de projeto, construção e operação de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto sanitário - Parte 2: Tratamento preliminar, bombeamento e distribuição de vazão. **Revista DAE**, v. 66, n. 214, p. 17–29, 2018.

RIVERA-JAIMES, J. A. et al. Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment. Science of the Total Environment, v. 613–614, p. 1263–1274, 2018.

RODRÍGUEZ, E. M. et al. Effects of some carboxylic acids on the Fe(III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p. 214–222, 2009.

RODRIGUEZ, S.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Effectiveness of AOP's on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: Nicotine removal with Fenton's Reagent. **Desalination**, v. 280, n. 1–3, p. 108–113, 2011.

ROGOWSKA, J.; ZIMMERMANN, A. Household Pharmaceutical Waste Disposal as a Global Problem—A Review. International Journal of Environmental Research and Public Health, v. 19, 2022.

ROMERO, A. J. R. et al. ÍNDICES DE GERMINACIÓN Y ELONGACIÓN RADICAL DE Lactuca sativa EN EL BIOMONITOREO DE LA CALIDAD DEL AGUA DEL RIO CHALMA. **Rev. Int. Contam. Ambie**, v. 30, n. 3, p. 307–316, 2014.

ROUT, P. R. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 753, 2021.

RUEDA-MÁRQUEZ, J. J. et al. Toxicity reduction of industrial and municipal wastewater by advanced oxidation processes (Photo-fenton, UVC/H2O2, electro-fenton and galvanic fenton): A review. **Catalysts**, v. 612, n. 10, 2020.

SALAH, M. et al. Insight into pharmaceutical and personal care products removal using constructed wetlands: A comprehensive review. **Science of the Total Environment**, v. 885, p. 163721, 2023.

SALAY, G. et al. Acute Toxicity Assays with the Artemia salina Model: Assessment of Variables. Alternatives to Laboratory Animals, v. 52, n. 3, p. 142–148, 2024.

SALGADO, R. et al. Analysis of 65 pharmaceuticals and personal care products in 5 wastewater treatment plants in Portugal using a simplified analytical methodology. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 12, p. 2862–2871, 2010.

SAMARAS, V. G. et al. Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 259–267, 2013.

SÁNCHEZ, M. et al. Combining Constructed Wetlands and UV Photolysis for the Advanced Removal of Organic Matter, Nitrogen, and Emerging Pollutants from Wastewater. **Environments**, v. 10, n. 35, 2023.

SÁNCHEZ, M.; RUIZ, I.; SOTO, M. The Potential of Constructed Wetland Systems and Photodegradation Processes for the Removal of Emerging Contaminants—A Review. **Environments**, v. 116, n. 9, p. 1–29, 2022.

SANTOS, A. B. DOS. Caracterização, Tratamento e Gerenciamento de Subprodutos de Correntes de Esgotos Segregadas e Não Segregadas em Empreendimentos Habitacionais. Fortaleza: Imprece, 2019.

SANTOS, R. M. S. DOS et al. Contaminação dos recursos hídricos por micropoluentes emergentes e os possíveis métodos de tratamento para sua remoção. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 8, n. 2, p. 70–85, 2023a.

SANTOS, R. M. S. DOS et al. Anti-inflammatory drugs analysis in a wastewater sewage treatment plant and surface water in semiarid climate. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v. 58, n. 2, p. 261–272, 2023b.

SANTOS, V. B. et al. Microbiological evaluation of constructed wetlands and solar disinfection in wastewater treatment and reuse. **Journal of Water and Health**, v. 18, n. 6, p. 1146–1153, 2020.

SCHWARTZ, H. et al. Pharmaceuticals in source waters of 95 First Nations in Canada. Canadian journal of public health = Revue canadienne de sante publique, v. 112, p. 133–153, 2021.

SEIBERT, D. et al. **ESTUDO DA TOXICIDADE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO TRATADO PELO PROCESSO FOTO-ELETRO FENTON**. Anais XI Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. **Anais**...Porto Alegre: PUCRS, 2018.

SERRANO-MARTÍNEZ, A. et al. Degradation and toxicity evaluation of azo dye Direct red 83:1 by an advanced oxidation process driven by pulsed light. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101530, 2020.

SEZERINO, P. H. et al. Brazilian experiences with constructed wetlands applied to wastewater treatment: Design parameters for horizontal systems. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, p. 151–158, 2015.

SEZERINO, P. H.; PELISSARI, C. WETLANDS CONSTRUÍDOS COMO ECOTECNOLOGIA PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS: EXPERIÊNCIAS BRASILEIRAS. 1. ed. Curitiba: Brazil Publishing, 2021a.

SEZERINO, P. H.; PELISSARI, C. WETLANDS CONSTRUÍDOS COMO ECOTECNOLOGIA PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS: EXPERIÊNCIAS BRASILEIRAS. 1. ed. Curitiba: Brazil Publishing, 2021b.

SHAHID, M. K. et al. Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water – A critical review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 442, p. 213993, 2021.

SHOHIN, I. E. et al. Biowaiver monographs for immediate-release solid oral dosage forms: Ketoprofen. Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 101, n. 10, p. 3593–3603, 2012.

SILVA, L. M. DA; SILVA, F. J. DA. BIOASSAY WITH ARTEMIA SALINA L.: A GATEWAY TO UNDERSTANDING THE TOXICITY OF MEDICINAL PLANT EXTRACTS. Em: **Botânica, Ecologia e Sustentabilidade: uma perspectiva multidisciplinar**. Guarujá: Científica Digital, 2023. p. 50–69.

SILVA, G. D. et al. Contrasting the performance of photo-Fenton at neutral pH in the presence of different organic iron-complexes using hydrogen peroxide or persulfate as oxidants for naproxen degradation and removal of antimicrobial activity. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 147, p. 798–807, 2021.

SILVA, L. DE M. et al. Tolfenamic acid degradation by direct photolysis and the UV-ABC/H2O2 process: factorial design, kinetics, identification of intermediates, and toxicity evaluation. **Science of the Total Environment**, v. 573, p. 518–531, 2016.

SILVA, L. M. et al. Assessment of 4-Aminoantipyrine Degradation and Mineralization by Photoelectro-Fenton with a Boron-Doped Diamond Anode: Optimization, Treatment in Municipal Secondary Effluent, and Toxicity. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 3, p. 865–875, 2019.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, p. 187–192, 2007.

SILVA, R. M. et al. Análise de desempenho e confiabilidade de reatores UASB em estações de tratamento de esgotos sanitários descentralizadas. **Revista DAE**, v. 70, n. 234, p. 78–92, 2022.

SINGH, K. P. et al. Occurrence of pharmaceuticals in urban wastewater of north Indian cities and risk assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 10, p. 6663–6682, 1 out. 2014.

SIRÉS, I. et al. Mineralization of clofibric acid by electrochemical advanced oxidation processes using a borondoped diamond anode and Fe2+ and UVA light as catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, p. 373–381, 2007.

SIRÉS, I. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. **Environmental** Science and Pollution Research, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Upgrading and expanding the electro-Fenton and related processes. **Current Opinion** in Electrochemistry, v. 27, 2021.

SKOUMAL, M. et al. Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 71, p. 1718–1729, 2008.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (Lactuca sativa L). Em: CASTILLO, G. (Ed.). ENSAYOS TOXICOLÓGICOS Y MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE CALIDAD DE AGUAS. México: IMTA, 2004. p. 71–80.

SOUZA, B. DE M.; DUARTE, M. A. C.; TINÔCO, J. D. Custos de operação e manutenção de estação de tratamento de esgotos por reator anaeróbio e lodos ativados. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, n. 3, p. 505–515, 2021.

SOUZA, F. L. et al. Electrochemical removal of pharmaceutical micropollutants from groundwater. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 910, 1 abr. 2022.

SOUZA, R. C. et al. Tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar por processo oxidativo avançado: UV/H2O2. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 3, p. 601–611, 2019.

SPONGBERG, A. L. et al. Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. Water Research, v. 45, n. 20, p. 6709–6717, 2011.

STASINAKIS, A. S. et al. Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 5, p. 1574–1583, 2012.

STYSZKO, K. et al. Occurrence of pharmaceutical residues, personal care products, lifestyle chemicals, illicit drugs and metabolites in wastewater and receiving surface waters of Krakow agglomeration in South Poland. **Science of the Total Environment**, v. 768, 2021.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe3+/H202/UV. **Environ. Sci. Technoi**, v. 27, p. 304–310, 1993.

SVENSSON, B. M. et al. Artemia salina as test organism for assessment of acute toxicity of leachate water from landfills. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 102, p. 309–321, 2005.

SZOPIŃSKA, M. et al. Pharmaceuticals and other contaminants of emerging concern in Admiralty Bay as a result of untreated wastewater discharge: Status and possible environmental consequences. **Science of the Total Environment**, v. 835, 2022.

SZPISJÁK-GULYÁS, N. et al. Methods for experimental design, central composite design and the Box– Behnken design, to optimise operational parameters: A review. Acta Alimentaria, v. 52, n. 4, p. 521–537, 2023.

TAHRIM, N. A.; ABDULLAH, P.; AZIZ, Y. F. A. Optimisation of analytical method and analysis of pharmaceuticals in sewage and river water. **Sains Malaysiana**, v. 47, n. 5, p. 931–940, 2018.

TAM, N. F. Y.; TIQUIA, S. Assessing toxicity of spent pig litter using a seed germination technique. **Resources**, **Conservation and Recycling**, v. 11, p. 261–274, 1994.

THALLA, A. K.; VANNARATH, A. S. Occurrence and environmental risks of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in urban wastewater in the southwest monsoon region of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, p. 192–193, 2020.

THIEBAULT, T.; BOUSSAFIR, M.; LE MILBEAU, C. Occurrence and removal efficiency of pharmaceuticals in an urban wastewater treatment plant: Mass balance, fate and consumption assessment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2894–2902, 2017.

THOMAS, J. M. et al. CHARACTERIZATION OF CHEMICAL WASTE SITE CONTAMINATION AND DETERMINATION OF ITS EXTENT USING BIOASSAYS. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 5, p. 487–501, 1986.

TIXIER, C. et al. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 1061–1068, mar. 2003.

TOGOLA, A.; BUDZINSKI, H. Analytical development for analysis of pharmaceuticals in water samples by SPE and GC-MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 3, p. 627–635, 2007.

TONETTI, A. L. et al. **TRATAMENTO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS EM COMUNIDADES ISOLADAS referencial para a escolha de soluções**. 1. ed. Campinas: Unicamp, 2018.

TRÖGER, R. et al. A case study of organic micropollutants in a major Swedish water source – Removal efficiency in seven drinking water treatment plants and influence of operational age of granulated active carbon filters. **Science of the Total Environment**, v. 706, 2020.

TROMPETA, A. F. A. et al. Toxicity testing of MWCNTs to aquatic organisms. **RSC Advances**, v. 9, p. 36707–36716, 2019.

TYUMINA, E. et al. Ketoprofen as an emerging contaminant: occurrence, ecotoxicity and (bio)removal. **Frontiers in Microbiology**, v. 14, p. 01–14, 2023.

UFAM. Grau Farmacêutico.

UNEP. Source Book of Alternative Technologies for Freshwater Augmentation in Latin America and the Caribbean. Washington: UNEP, 1997.

USEPA. Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS. Washington: [s.n.]. Disponível em: http://www.epa.gov/waterscience>.

VALCÁRCEL, Y. et al. Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain. **Chemosphere**, v. 82, n. 7, p. 1062–1071, 2011.

VASSALLE, L. et al. Can high rate algal ponds be used as post-treatment of UASB reactors to remove micropollutants? **Chemosphere**, v. 248, p. 125969, 2020.

VERLICCHI, P.; ZAMBELLO, E. How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. **Science of the Total Environment**, v. 470–471, p. 1281–1306, 2014.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 2. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1996. v. 1

VON SPERLING, M. WASTEWATER CHARACTERISTICS, TREATMENT AND DISPOSAL. Londres: IWA Publishing, 2007. v. 1

VON SPERLING, M. Urban wastewater treatment in Brazil. [s.l.] IDB, 2016a.

VON SPERLING, M. **PRINCÍPIOS DO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS -Lodos Ativados**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2016b. v. 4

VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Urban wastewater treatment technologies and the implementation of discharge standards in developing countries. **Urban Water**, v. 4, p. 105–114, 2002.

VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions. London: IWA Publishing, 2005. v. 1

WANG, A.; LI, Y.-Y.; ESTRADA, A. L. Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 378–386, 2011.

WANG, J. et al. Targeted eco-pharmacovigilance for ketoprofen in the environment: Need, strategy and challenge. **Chemosphere**, v. 194, p. 450–462, 2018.

WANG, J.; WANG, S. Toxicity changes of wastewater during various advanced oxidation processes treatment:

An overview. Journal of Cleaner Production, v. 315, p. 128202, 2021.

WEISSMAN, S.; WEISSMAN, S. A.; ANDERSON, N. G. Design of Experiments (DoE) and Process Optimization. A Review of Recent Publications. Design of Experiments (DoE) and Process Optimization. A Review of Recent Publications. **Organic Process Research & Development**, 2014.

XIANG, Y. et al. A review of distribution and risk of pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 213, p. 112044, 2021.

XU, X. et al. Toxic assessment of triclosan and triclocarban on Artemia salina. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 95, n. 6, p. 728–733, 2015.

YOUNG, B. J. et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on Lactuca sativa. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 182–186, 2012.

YU, Y. et al. Occurrence, bioaccumulation, fate, and risk assessment of emerging pollutants in aquatic environments: A review. **Science of the Total Environment**, v. 923, 2024.

ZHANG, D. Q. et al. Batch versus continuous feeding strategies for pharmaceutical removal by subsurface flow constructed wetland. **Environmental Pollution**, v. 167, p. 124–131, 2012a.

ZHANG, D. Q. et al. Pharmaceutical removal in tropical subsurface flow constructed wetlands at varying hydraulic loading rates. **Chemosphere**, v. 87, p. 273–277, 2012b.

ZHANG, D. Q. et al. Application of constructed wetlands for wastewater treatment in developing countries - A review of recent developments (2000-2013). **Journal of Environmental Management**, v. 141, p. 116–131, 2014.

ZHANG, H. et al. Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 227–232, 2007.

ZHANG, X. et al. Removal of acidic pharmaceuticals by small-scale constructed wetlands using different design configurations. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 640–647, 2018.

ZUO, Y.; HOLGNÉ, J. Formation of Hydrogen Peroxide and Depletion of Oxalic Acid in Atmospheric Water by Photolysis of Iron(III)-Oxalato Complexes The presence of H202 in the atmospheric liquid phase. **Environ. Sel. Technol**, v. 26, p. 1014–1022, 1992.

8 APÊNDICE A - CONCENTRAÇÃO DE CETOPROFENO DETECTADO EM ÁGUAS RESIDUAIS, ÁGUA SUPERFICIAL E ÁGUA POTÁVEL.

Região	Concentração (ng L ⁻¹)		D - f ^
Água residual	Afluente	Efluente	
África do Sul	1.700 - 6.400	1.200 - 4.300	(MADIKIZELA; MUTHWA; CHIMUKA, 2014)
Austrália	24 - 15.300	24 - 177	(PETRIE; CAMACHO-MUÑOZ, 2021)
China	13 - 1.030	19 - 844	(WANG et al., 2018)
China	100,6 - 7881	37,7 – 1712,7	(ZHANG et al., 2018)
Colômbia	519 - 3.720	432 - 3.160	(BOTERO-COY et al., 2018)
Coreia	81 - 286	<1,64 - 37	(BEHERA et al., 2011)
Eslovênia	0,534 - 692	0,536 - 24,3	(ČESEN et al., 2018)
	883 - 1.118	465 - 505	(BIEL-MAESO et al., 2018)
Espanha	663 – 1.230	152 – 257	(AFONSO-OLIVARES; SOSA- FERRERA; SANTANA-RODRÍGUEZ, 2017)
	370 - 5.630	50 - 3.390	(FERNÁNDEZ-LÓPEZ et al., 2016)
	250 - 410	120 - 420	(GRACIA-LOR et al., 2017)
Estados Unidos	15.544 - 45.386	14 - 49	(D'ALESSIO et al., 2018)
Finlândia	220 - 730	110 - 550	(LEIVISKÄ; RISTEELÄ, 2022)
França	149 - 6.560	15 – 176	(THIEBAULT; BOUSSAFIR; LE MILBEAU, 2017)
Grécia	360 - 3150	<0,4-120	(SAMARAS et al., 2013)
Índia	50 - 260.000	80 - 1.350	(PRAVEENKUMARREDDY et al., 2021)
Itália	247 - 400	31 - 72	(PALLI et al., 2019)
Italia	130 - 190	56 - 110	(VERLICCHI; ZAMBELLO, 2014)
Malásia	23.900	9.900	(HANAFIAH et al., 2023)
México	23 - 78	9,2 - 30	(RIVERA-JAIMES et al., 2018)
Polônia	1.225,4 - 4.030,4	73 – 321,8	(KOT-WASIK; JAKIMSKA; ŚLIWKA- KASZYŃSKA, 2016)
Portugal	0,5 - 1,6	0,26 - 0.88	(PAÍGA et al., 2019)
	260 - 14.275	20 - 160	(SALGADO et al., 2010)
República Tcheca	0,4 - 3,8	0,20 - 1,26	(LACINA; MRAVCOVÁ; VÁVROVÁ, 2013)
Suécia	440 - 1350	n.d 480	(LARSSON; AL-HAMIMI; JÖNSSON, 2014)
Tunísia	1.200 - 3.300	350 - 790	(AFSA et al., 2020)
Turquia	38,3 - 460	7,42 – 122	(AYDIN; AYDIN; ULVI, 2019)
Taiwan	128 - 184	68 – 128	(FANG et al., 2012)
Água superficial			
Antártida	10 - 16,6	5	(SZOPIŃSKA et al., 2022)
Brasil	< 17 - 620		(IDE et al., 2017)
	<73 - 1.020		(REIS et al., 2019)
Canadá	2,4 - 307		(SCHWARTZ et al., 2021)
Chile	334,8 - 830,9		(ASCAR et al., 2013)
	39,1 - 509		(DAI et al., 2015)
China	3,68 - 6,7		(FANG; LIN; KAO, 2019)
	12,13 - 45,01		(JIANG et al., 2019)
Croácia	0,897 - 52,7		(ČESEN et al., 2018)

	22 - 686	(CCANCCAPA-CARTAGENA et al., 2019)
Espanha	61,3	(JURADO; VÁZQUEZ-SUÑÉ; PUJADES, 2021)
	42,6 - 215	(LÓPEZ-SERNA et al., 2013)
	43 - 1.567	(VALCÁRCEL et al., 2011)
França	<2,6-275	(TOGOLA; BUDZINSKI, 2007)
Grécia	<0,37-66	(STASINAKIS et al., 2012)
Itália	0,9 - 30,8	(CASTIGLIONI et al., 2018)
	2,0-7,0	(MARCHESE et al., 2003)
Malásia	10,6	(HANAFIAH et al., 2023)
	110 - 190	(TAHRIM; ABDULLAH; AZIZ, 2018)
México	2,5-8,3	(RIVERA-JAIMES et al., 2018)
Marrocos	30 - 198	(CHAFI; AZZOUZ; BALLESTEROS, 2022)
Polônia	5 – 99	(STYSZKO et al., 2021)
Portugal	50 - 217	(BARBOSA et al., 2018)
República Tcheca	<0,71-306,3	(LACINA; MRAVCOVÁ; VÁVROVÁ, 2013)
Rússia	1,5-4.451,6	(CHERNOVA; ZHAKOVSKAYA; BEREZINA, 2021)
Suécia	0,8-2,7	(GUSTAVSSON et al., 2017)
Água potável		
Argélia	273	(KERMIA; FOUIAL-DJEBBAR; TRARI, 2016)
Sérvia	16	(PETROVIĆ et al., 2014)

Legenda: n.d.: não detectável