



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado e Doutorado



**DESEMPENHO DE TECNOLOGIAS AVANÇADAS E COMBINADAS
COM *WETLAND* CONSTRUÍDO PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES EM EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO**

PRISCILA SABIONI CAVALHERI

**Orientador: Dr. Amilcar Machulek Júnior
Coorientador: Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante**

Campo Grande - 2022

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS

Cidade Universitária, s/n *Caixa Postal 549 Fone/Fax 0673345-7009 Fone 0673345-7010 79070-900*

Campo Grande (MS)*

<http://www.ufms.br> e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado e Doutorado



**DESEMPENHO DE TECNOLOGIAS AVANÇADAS E COMBINADAS
COM *WETLAND* CONSTRUÍDO PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES EM EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO**

PRISCILA SABIONI CAVALHERI

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Dr. Amilcar Machulek Júnior
Coorientador: Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante

Campo Grande - 2022

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS

<http://www.ufms.br> e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



ATA DE DEFESA DE TESE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO

Aos quinze dias do mês de dezembro do ano de dois mil e vinte e dois, às sete horas e trinta minutos, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos membros: Amilcar Machulek Junior (UFMS), Fabio Gozzi (UFAC), Fernando Jorge Correa Magalhaes Filho (UFRGS), Renato Falcão Dantas (UNICAMP) e Silvio Cesar de Oliveira (UFMS), sob a presidência do primeiro, para julgar o trabalho da aluna: PRISCILA SABIONI CAVALHERI, CPF 66303648134, do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, apresentado sob o título "DESEMPENHO DE TECNOLOGIAS AVANÇADAS E COMBINADAS COM WETLAND CONSTRUÍDO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO" e orientação de Amilcar Machulek Junior. O presidente da Banca Examinadora declarou abertos os trabalhos e agradeceu a presença de todos os Membros. A seguir, concedeu a palavra à aluna que expôs sua Tese. Terminada a exposição, os senhores membros da Banca Examinadora iniciaram as arguições. Terminadas as arguições, o presidente da Banca Examinadora fez suas considerações. A seguir, a Banca Examinadora reuniu-se para avaliação, e após, emitiu parecer expresso conforme segue:

EXAMINADOR	AValiação
Dr. Amilcar Machulek Junior (Interno)	Aprovada
Dr. Fabio Gozzi (Externo)	Aprovada
Dr. Fernando Jorge Correa Magalhaes Filho (Externo)	Aprovada
Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira (Interno) (Suplente)	
Dr. Lucas de Melo da Silva (Externo) (Suplente)	
Dr. Renato Falcão Dantas (Externo)	Aprovada
Dr. Silvio Cesar de Oliveira (Interno)	Aprovada

RESULTADO FINAL:

Aprovação	X
Aprovação com revisão	
Reprovação	

OBSERVAÇÕES:

Serão levadas as considerações da banca para as correções da tese.

Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente declarou a sessão encerrada e agradeceu a todos pela presença.

Assinaturas:

Presidente da Banca Examinadora

Aluna



Documento assinado eletronicamente por **Amilcar Machulek Junior, Professor do Magisterio Superior**, em 15/12/2022, às 11:09, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **Silvio Cesar de Oliveira, Professor do Magisterio Superior**, em 15/12/2022, às 11:11, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **Fábio Gozzi, Usuário Externo**, em 15/12/2022, às 14:12, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Jorge Correa Magalhães Filho, Usuário Externo**, em 15/12/2022, às 14:22, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **PRISCILA SABIONI CAVALHERI, Usuário Externo**, em 15/12/2022, às 15:00, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **Renato Falcão Dantas, Usuário Externo**, em 15/12/2022, às 17:48, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufms.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3672356** e o código CRC **7F6C1A2F**.

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus filhos Gabriel e Rafael e ao meu esposo Alex,
amores eternos da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela minha vida e por toda a graça concedida ao longo do meu caminho.

Aos meus familiares, especialmente minha mãe Vera, meu esposo Alex Cavalheri e meus filhos Gabriel e Rafael, por todo amor e carinho, por terem me incentivado e me apoiado nas horas mais difíceis.

Ao meu orientador Dr. Amilcar Machulek Junior, por sempre estar me incentivando a seguir por novos desafios, pelos valiosos ensinamentos, pela paciência e confiança depositada em mim para a realização deste trabalho. Um agradecimento mais que especial.

Ao meu coorientador Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante, por estar sempre disponível, me ajudar com seu conhecimento, paciência, experiência e amizade.

Ao professor Dr. Fernando Jorge Magalhães Filho, amigo, pela nossa amizade, parceria nos trabalhos, ter participado da banca de avaliação e por não medir esforços para que fosse possível o desenvolvimento deste trabalho. Minha gratidão eterna.

Ao professor Dr. Silvio César de Oliveira, ao Dr. Renato Falcão Dantas e Dr. Fábio Gozzi, por terem avaliado este trabalho como membros da banca e por todas as sugestões e críticas construtivas que foram importantes para meu amadurecimento.

Aos professores Dr. João Batista G. de Souza, Dr. Lincoln C. S. de Oliveira, Dr. Carlos Eduardo D. Nazário por disponibilizarem os seus laboratórios e equipamentos para o desenvolvimento de parte desta pesquisa.

Ao Emmanuel da Silva Côgo Miguel, Engenheiro Sanitarista e Ambiental, por sempre me ajudar com os esquemas gráficos.

A doutoranda Thalita Ferreira, amiga muito especial, por não medir esforços para ajudar em tudo o que fosse preciso, grande incentivadora, companheira de laboratório. Muito obrigada por todo carinho e sua torcida.

Agradecimento especial, a doutoranda Beatriz dos Santos Machado, amiga, por toda a ajuda em todas as vezes que precisamos fazer coleta na ETE e utilizar o *Wetland*. Agradeço muito por nossa amizade, pela paciência, pelas conversas, desabafos e por compartilhar comigo os conhecimentos de Engenharia.

Aos colegas do laboratório LP6 – INQUI/UFMS, em especial o Grupo de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroquímica Aplicada, Ricardo, Paulo Renato, Antonio Kaique, Diego Brito e também os ICs Júlio, e João, por todo o auxílio nos experimentos.

Ao Instituto de Química da UFMS (INQUI) e todos os professores e técnicos do INQUI-UFMS.

Aos técnicos do Biossaúde da Universidade Católica Dom Bosco – UCDB, Cidinha, Mara e Luan e Regilene (coordenação do bloco) por toda a colaboração e pela infraestrutura disponibilizada.

A Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Capes, CNPq e Fundect pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que contribuíram para o meu crescimento profissional, intelectual e pessoal.

RESUMO

A presença de contaminantes emergentes, como os produtos farmacêuticos, no meio ambiente representa uma preocupação significativa devido ao seu uso generalizado e sua descarga contínua no meio ambiente. Além disso, o tratamento convencional em estações de tratamento de esgoto (ETEs) não pode eliminá-los completamente. Como resultado, fármacos e também seus metabólitos podem ser detectados em várias matrizes ambientais. Isso demonstra a necessidade de explorar e agregar tecnologias para reduzir ou prevenir a disposição desses compostos no meio ambiente. Nesse sentido, soluções baseadas na natureza aliadas a tecnologias avançadas, como os processos oxidativos avançados (POAs), constituem uma abordagem promissora para fomentar o tratamento e reúso de água, além de proporcionar múltiplos benefícios. Portanto, este estudo teve como objetivo utilizar tecnologias avançadas na presença de luz artificial (foto-Fenton), ausência de luz (O_3 , O_3/H_2O_2 , Fenton) e radiação solar, integrados ou não a *wetlands* construídos para remover os fármacos cetoprofeno e diclofenaco adicionados em efluente anaeróbico pós-tratado por reator UASB de estação de tratamento de esgoto. Para otimização dos parâmetros experimentais, foi utilizado planejamento experimental fatorial e delineamento composto central. A eficiência dos processos foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência, carbono orgânico total, parâmetros físico-químicos e ecotoxicidade em *Artemia* sp. e *Lactuca sativa*. Entre as tecnologias avançadas utilizadas como processos isolados, o foto-Fenton com luz UVA apresentou maior eficiência na degradação dos fármacos ($97,2 \pm 1,65\%$). O sistema *wetland* construído combinado com foto-Fenton solar (WC + FFS) apresentou alto desempenho na remoção do cetoprofeno ($>95\%$) nos dois processos combinados utilizados (WC+FFS em pH 3,0 e WC+FFS em pH 6,0) no entanto, WC + FFS em pH 6,0 se apresentou mais vantajoso economicamente, notando que a legislação brasileira permite o descarte de efluentes com pH entre 5 a 9, eliminando portanto uma etapa do tratamento. O sistema combinado apresentou eficiência na redução da toxicidade, apresentando unidade tóxica abaixo de 0,4 para ambos bioindicadores, evidenciando que os subprodutos gerados do tratamento não apresentam toxicidade. O processo foto-Fenton solar e *wetlands* construídos são compatíveis e sua combinação resulta em um tecnologia inovadora e eficaz para sistemas de tratamento de efluentes municipais.

Palavras chaves: Contaminantes emergentes, foto-Fenton solar, soluções baseadas na natureza, ecotoxicidade .

ABSTRACT

The presence of emerging contaminants, such as pharmaceuticals, in the environment is a significant concern due to their widespread use and continual discharge into the environment. Furthermore, conventional treatment in sewage treatment plants (ETEs) cannot completely eliminate them. As a result, drugs and also their metabolites can be detected in various environmental matrices. This demonstrates the need to explore and add technologies to reduce or prevent the disposal of these compounds in the environment. In this sense, solutions based on nature combined with advanced technologies, such as advanced oxidative processes (AOPs), constitute a promising approach to promote the treatment and reuse of water, in addition to providing multiple benefits. Therefore, this study aimed to use advanced technologies in the presence of artificial light (photo-Fenton), absence of light (O_3 , O_3/H_2O_2 , Fenton) and solar radiation, integrated or not in wetlands built to remove the drugs ketoprofen and diclofenac added in post-treated anaerobic effluent by UASB reactor of sewage treatment plant. To optimize the experimental parameters, a factorial experimental design and a central composite design were used. Process efficiency was monitored by high performance liquid chromatography, total organic carbon, physicochemical parameters and ecotoxicity in *Artemia* sp. and *Lactuca sativa*. Among the advanced technologies used as isolated processes, photo-Fenton with UVA light showed the highest efficiency in drug degradation ($97.2 \pm 1.65\%$). The constructed wetland system combined with photo-Fenton solar (WC + FFS) showed high performance in removing ketoprofen ($>95\%$) in the two combined processes used (WC+FFS at pH 3.0 and WC+FFS at pH 6.0) however, WC + FFS at pH 6.0 was more economically advantageous, noting that Brazilian legislation allows the disposal of effluents with a pH between 5 and 9, thus eliminating a treatment step. The combined system was efficient in reducing toxicity, with toxic units below 0.4 for both bioindicators, showing that the by-products generated from the treatment are not toxic. The solar photo-Fenton process and constructed wetlands are compatible and their combination results in an innovative and effective technology for municipal wastewater treatment systems.

Keywords: Emerging contaminants, solar photo-Fenton, nature-based solutions, ecotoxicity.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CE	Concentração Efetiva
CECA	Conselho Estadual de Controle Ambiental
CENO	Concentração de Efeito Não Observado
CEO	Concentração de Efeito Observado
CET	Cetoprofeno
CI	Concentração de Inibição
CL ₅₀	Concentração Letal Média
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCC	Delineamento Composto Central
DCF	Diclofenaco
DL ₅₀	Dose Letal Média
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DR	Dose de Radiação
EF	Efluente
EFS	Extração em fase sólida
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EF-CET	Efluente com adição de Cetoprofeno
EF-DCF	Efluente com adição de Diclofenaco
EF-DCF+CET	Efluente com adição de Diclofenaco e Cetoprofeno
IG	Índice de Germinação
IR	Índice de Radiação
OD	Oxigênio Dissolvido
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UT	Unidade Tóxica
UV	Ultravioleta
WC	<i>Wetland</i> Construído
WCVF	<i>Wetland</i> Construído de Fluxo Vertical
WC+FFS3	<i>Wetland</i> Construído combinado com foto-Fenton solar em pH 3,0
WC+FFS6	<i>Wetland</i> Construído combinado com foto-Fenton solar em pH 6,0

LISTA DE SÍMBOLOS

CO_2	Dióxido de carbono
Fe	Ferro
Fe^{2+}	Cátion Ferro II
Fe^{3+}	Cátion Ferro III
FeSO_4	Sulfato ferroso
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato férrico
H^+	Cátion Hidrogênio
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
$\text{HO}_2\cdot$	Radical Hidroperoxila
Log Kow	Coefficiente de partição octanol água
$\text{OH}\cdot$	Radical Hidroxila
Φ	Rendimento quântico

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma típico do tratamento preliminar.	21
Figura 2. Esquema de um decantador primário circular	22
Figura 3. Esquema simplificado do metabolismo bacteriano (tratamento secundário).	22
Figura 4. Número de artigos científicos anuais sobre o tema “Contaminantes Emergentes (CEs)”	30
Figura 5. Estrutura química do cetoprofeno (CET)	33
Figura 6. Estrutura química do diclofenaco (DCF).....	33
Figura 7. Esquema representativo de um <i>wetland</i> construído de fluxo vertical de fundo saturado – WCFV-FS.....	38
Figura 8. Mapa das médias anuais da irradiação global.....	43
Figura 9. Distribuição das espécies de (a) Fe(II) e (b) Fe(III) em água em função do pH.	45
Figura 12. (a) náuplio recentemente eclodido de <i>Artemia</i> sp. (b) <i>Artemia</i> sp. na fase adulta.	53
Figura 13. Fase vegetativa da semente de <i>Lactuca sativa</i>	54
Figura 10. Representação gráfica do Delineamento Composto Central (DCC).	57
Figura 11. Pontos experimentais para o delineamento composto central.	58
Figura 14. Localização da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE – LOS ANGELES). ...	63
Figura 15. Esquema do Reator fotoquímico de luz negra.	66
Figura 16. Etapas do ensaio de ecotoxicidade em <i>Artemia</i> sp. a) Preparo da solução salina e incubação dos cistos de <i>Artemia</i> sp. b) luz e aeração por 48 horas. c) Seleção e adição dos neonatos para os ensaios de ecotoxicidade. d) Exposição por 24 horas dos organismos as amostras avaliadas em suas respectivas diluições e controles.	71
Figura 17. Etapas do procedimento com <i>Lactuca sativa</i> . a) adição das sementes no papel de germinação. b) Adição de 20 sementes em cada diluição e controle. c) medição do comprimento das raízes após 72 horas de exposição.	72
Figura 18. Gráfico de Pareto (a) e Valores Previstos versus Observados (b) experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de degradação.....	75
Figura 19. Gráficos de Superfície de Resposta da % de Degradação para as interações significativas entre H ₂ O ₂ x Fe (Fig. 19a) e H ₂ O ₂ x DR (Fig. 19b).....	77

Figura 20. Gráfico de Pareto (a) e Valores Previstos versus Observados (b) experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de mineralização.	79
Figura 21. Gráficos de Superfície de Resposta da % da Mineralização para as relações entre (a)[Fe ²⁺] e [DR] e (b)[Fe] e [H ₂ O ₂]......	81
Figura 22. Mineralização do EF-CET (a), EF-DCF (b) e EF-DCF+CET (c) pelos POAs. A barra de erros em cada coluna representa o desvio padrão das amostras em cada tempo de coleta.	82
Figura 23. Degradação do CET(a), DCF(b)e DCF+CET(c) no efluente doméstico urbano pelos POAs.	84
Figura 24. UT e classificação da toxicidade do efluente após tratamento com POAs frente ao bioindicador <i>Artemia sp.</i> *Classificação segundo Persoone et al. 2003. **valores com significância <i>p-value</i> (<i>p</i> <0,05).....	89
Figura 25. UT e classificação da toxicidade do efluente após tratamento com POAs no EF-CET (a), EF-DCF (b), EF-DCF+CET (c) frente ao bioindicador <i>Lactuca sativa</i>	92
Figura 26. Índice de Germinação (%) do efluente após tratamento com POAs no EF-CET (a), EF-DCF (b), EF-DCF+CET (c) Linha vermelha tracejada é a referência da % de GI no controle negativo.	94
Figura 27. (a) Efluente antes do tratamento. (b) Processo de ozonização e/ou O ₃ /H ₂ O ₂ (c) Efluente tratado após 30 minutos de experimento.	101
Figura 28. Experimento de Iodometria para a determinação de ozônio residual.	102
Figura 29. (a) Gráfico de Pareto e (b)Valores Previstos versus Valores Observados experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de degradação.	107
Figura 30. Gráficos de Superfície de Resposta da % da Degradação para as relações entre (a)[pH] e [H ₂ O ₂] e (b)[pH] e [O ₃]......	107
Figura 31. (a) Gráfico de Pareto e (b) Valores Previstos versus Valores Observados experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de mineralização.	109
Figura 32. Gráficos de Superfície de Resposta da % da Degradação para as relações entre (a) tempo e [O ₃] e (b) pH e [H ₂ O ₂]......	109
Figura 33. Mineralização e Degradação do CET, DCF e DCF+CET após os processos de O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂ em pH 6,5 e em pH natural (7,5±0,2).	111
Figura 34. UT (a) e IG%(b) para os processos de ozonização do efluente com CET.....	119

Figura 35. % IG (a) e UT (b) para os processos de ozonização do efluente com DCF.	120
Figura 36. (a) UT e (b) % IG para os processos de ozonização do efluente com DCF+CET.	121
Figura 37. Esquema gráfico para tratamento do efluente de WCVF alimentado com efluente de ETE enriquecido com CET.	128
Figura 38. Representação do processo utilizado na extração fase sólida (EFS).	130
Figura 39. Esquema do <i>Wetland</i> Construído (a) e do Reator Solar (b) utilizados nos experimentos	131
Figura 40. Comparação das curvas de recuperação de NaCl por tempo em resposta aos testes com traçador (a) e Comparação das curvas de Concentração de NaCl por tempo de resposta aos testes com traçador (b).	134
Figura 41. Gráfico de Pareto (a) e Valores previstos versus observados (b) experimentalmente para os efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de mineralização do processo WC + FFS3.	140
Figura 42. Gráficos de Superfície de Resposta em relação a resposta de porcentagem de mineralização do processo WC + FFS3.	140
Figura 43. Gráfico de Pareto (a) e Valores Previstos versus Observados (b) experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de degradação do CET.	141
Figura 44. Gráficos de Superfície de resposta (a) e (b) Curva de nível dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de degradação do CET.	141
Figura 45. (a) Gráfico de Pareto e (b) Valores Previstos versus Valores Observados experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de mineralização.	144
Figura 46. Gráficos de Superfície de resposta (a) e Curva de nível (b) dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de mineralização.	145
Figura 47. Gráfico de Pareto (a) e Valores Previstos versus Observados (b) experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de degradação do CET.	145
Figura 48. Gráficos de Superfície de resposta (a) e Curva de nível (b) dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de degradação do CET.	146

Figura 49. % IG (a) e UT (b) em *Lactuca sativa* dos efluentes antes e após os tratamentos WC+FFS..... 150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físico-químicas do DCF and CET	34
Tabela 2- Alguns fármacos relatados em diversos países em efluentes de estação de tratamento de esgoto (ETEs).	35
Tabela 3 - Potencial padrão de redução de espécies oxidantes selecionadas.....	40
Tabela 4- Sistema de classificação toxicidade no meio aquático.....	50
Tabela 5- Definições de termos utilizados em estudos de toxicidade.	51
Tabela 6- Intervalos de toxicidade.	55
Tabela 7- Características físico-químicas do efluente secundário (pós-reator UASB).....	64
Tabela 8- Níveis do planejamento fatorial 2^4 com ponto central adicionado para o processo foto-Fenton.	68
Tabela 9- Resultados do Planejamento Experimental Fatorial 2^4 para foto-Fenton em EF-CET.	73
Tabela 10- Resultados de parâmetros físico-químicos de efluentes com fármacos e pós-tratamentos com POAs.....	87
Tabela 11- Níveis do planejamento fatorial 2^4 com adição de ponto central para o processo O_3/H_2O_2	104
Tabela 12- Resultados do Planejamento Experimental Fatorial 2^4 para O_3/H_2O_2 em efluente secundário.....	105
Tabela 13- Resultados dos parâmetros físico-químicos do processo O_3/H_2O_2 para os efluentes dopados com os fármacos CET, DCF e DCF+CET.....	114
Tabela 14- CL_{50} e UT para os processos de ozonização do EF-CET em <i>Artemia sp.</i>	116
Tabela 15- CL_{50} e UT para os processos de ozonização do EF-DCF em <i>Artemia sp.</i>	117
Tabela 16- CL_{50} e UT para os processos de ozonização do EF-DCF+CET em <i>Artemia sp.</i>	118
Tabela 17- Caracterização físico-química dos efluentes de entrada e saída do wetland sem adição do fármaco CET	128
Tabela 18- Níveis do DCC indicando os valores das variáveis com adição do ponto central usados na investigação da degradação pelo processo combinado WC+FFS3*.	132
Tabela 19- Níveis do planejamento fatorial 2^2 com pontos centrais adicionados para o processo WC+FFS6*.....	133
Tabela 20- Parâmetros hidrodinâmicos, após a aplicação do traçador salino no WCVF.	135

Tabela 21- Concentração de CET recuperada por EFS nos efluentes estudados.....	137
Tabela 22- Resultados do Delineamento Composto Central (DCC) para o processo WC + FFS3..	138
Tabela 23- Resultados do Planejamento Experimental Fatorial para o processo WC + FFS6.	143
Tabela 24- Análises Físico-Químicas do efluente com 25 mg L ⁻¹ de CET antes e após os tratamentos por WC + FFS.....	148
Tabela 25- CL ₅₀ , UT, remoção da toxicidade e classificação da toxicidade do efluente após tratamento com POAs frente ao bioindicador <i>Artemia sp.</i>	152

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	18
2	HIPÓTESE	19
3	OBJETIVOS GERAIS	19
4	REFERENCIAL TEÓRICO	20
4.1.	Esgotamento Sanitário.....	20
4.2.	Sistemas de Tratamento Convencionais.....	20
4.3.	Principais processos de tratamento de esgoto no Brasil.....	23
4.4.	Legislações Pertinentes	26
4.5.	Contaminantes Emergentes (CEs).....	28
4.6.	Fármacos	31
4.7.	Fármacos no meio ambiente e em efluentes de estação de tratamento de esgoto ...	34
4.8.	Processos Oxidativos avançados (POAs).....	39
4.9.	Luz e radiação ultravioleta	41
4.10.	Lâmpadas UV.....	42
4.11.	Radiação Solar.....	43
4.12.	UV/H ₂ O ₂	44
4.13.	Processo Fenton.....	44
4.14.	Processo foto-Fenton.....	46
4.15.	Agentes quelantes do ferro	46
4.16.	Ozonização (O ₃) e O ₃ /H ₂ O ₂	48
4.17.	Ecotoxicidade	49
4.18.	Planejamento Estatístico de experimentos (DoE)	55
 CAPÍTULO 1 - REMOÇÃO DE CETOPROFENO E DICLOFENACO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO.....		59
5	INTRODUÇÃO	60
6	OBJETIVOS GERAIS	62
6.1.	Objetivos Específicos.....	62
7	MATERIAIS E MÉTODOS	63
7.1.	Localização da área de estudo	63
7.2.	Amostragem de efluentes e análises físico-químicas	64
7.3.	Determinação do Carbono Orgânico Não-Purgável (método NPOC)	64
7.4.	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	65

7.5.	Procedimento Experimental de Fotodegradação.....	66
7.6.	Planejamento Experimental Fatorial 2 ⁴ para o processo foto-Fenton.....	67
7.7.	Energia acumulada – Q _{uv} (kJ L ⁻¹).....	69
7.8.	Determinação da dose de radiação (DR) e da intensidade de radiação (IR) por Actinometria.....	69
7.9.	Ensaio de Ecotoxicidade.....	70
8	Resultados e Discussões.....	73
8.1.	Resultados do planejamento experimental fatorial.....	73
8.2.	Degradação do Cetoprofeno (CET) por planejamento experimental fatorial.....	74
8.3.	Mineralização da matéria orgânica do efluente.....	78
8.4.	Mineralização da matéria orgânica e Degradação do DCF e DCF+CET em efluente anaeróbio.....	81
8.5.	Resultados dos Parâmetros Físico-Químicos após os tratamentos.....	86
8.6.	Ecotoxicidade em Artemia sp. e Lactuca sativa.....	89
9	CONCLUSÕES.....	96

CAPÍTULO 2 - REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES POR PROCESSOS DE OZONIZAÇÃO E O₃/H₂O₂ EM EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO..... 97

10	INTRODUÇÃO.....	98
11	OBJETIVOS GERAIS.....	99
11.1.	Objetivos Específicos.....	99
12	MATERIAIS E MÉTODOS.....	100
12.1.	Amostragem de efluentes e ensaios físico-químicos.....	100
12.2.	Degradação do CET, DCF e DCF + CET em amostra de efluente anaeróbio por processo de ozonização (O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂).....	100
12.3.	Determinação do Peróxido de Hidrogênio residual.....	101
12.4.	Determinação de Ozônio Residual por Iodometria.....	101
12.5.	Avaliação da mineralização da matéria orgânica.....	103
12.6.	Avaliação da degradação de CET, DCF e DCF+CET.....	103
12.7.	Planejamento Experimental Fatorial 2 ⁴ para a degradação do CET por O ₃ /H ₂ O ₂	103
12.8.	Ensaio de ecotoxicidade em Artemia sp. e Lactuca sativa.....	104
13	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	104
13.1.	Ozônio Residual.....	104
13.2.	Mineralização e Degradação do CET em efluente obtido por O ₃ /H ₂ O ₂	105
13.3.	Mineralização da matéria orgânica.....	108
13.4.	Mineralização e Degradação do CET, DCF e DCF+CET por O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂ em pH 6,5 e pH natural do efluente (7,5 ± 0,20).....	110

13.5.	Análises Físico Químicas	113
13.6.	Resultados de ecotoxicidade em <i>Artemia</i> sp. e <i>Lactuca sativa</i>	115
14	CONCLUSÕES.....	122
CAPÍTULO 3 - REMOÇÃO DE CETOPROFENO EM EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO POR <i>WETLANDS</i> CONSTRUÍDOS COMBINADO COM FOTO-FENTON SOLAR.....		124
15	INTRODUÇÃO	125
16	OBJETIVOS GERAIS	126
16.1.	Objetivos Específicos.....	126
17	MATERIAIS E MÉTODOS	126
17.1.	Amostragem de efluentes e ensaios físico-químicos.....	126
17.2.	Ensaio do Traçador no Wetland Construído	129
17.3.	Extração em fase sólida (EFS)	129
17.4.	Procedimentos de degradação para remoção do CET por wetland construído combinado com processo foto-Fenton solar (WC+FFS).....	131
17.5.	Análises Físico-Químicas.....	132
17.6.	Otimização dos experimentos aplicando planejamento experimental	132
17.7.	Ensaio de Ecotoxicidade.....	133
18	RESULTADOS E DISCUSSÕES	134
18.1.	Ensaio do traçador salino no wetland construído.....	134
18.2.	Extração em fase sólida (EFS)	136
18.3.	Delineamento Composto Central (DCC) para o sistema wetlands construídos combinados com foto-Fenton solar em pH =3,0 (WC+FFS3).....	137
18.4.	Planejamento experimental fatorial para o sistema wetlands construídos combinados com foto-Fenton solar em pH =6,0 (WC+FFS6).	143
18.5.	Toxicidade dos efluentes tratados por wetlands construídos combinados com foto-Fenton solar.....	149
19	CONCLUSÕES.....	153
20	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	154
REFERÊNCIAS		155
APÊNDICES.....		185
APÊNDICE A - Descrição dos procedimentos realizados para análises físico-químicas dos efluentes		185
Apêndice B - Custos dos processos utilizados para o tratamento dos efluentes		186
Apêndice C - Descrição dos Cálculos de Custos:		189
ANEXOS.....		194
ANEXO A - Espectro de emissão da lâmpada de Luz Negra.....		194
ANEXO B - PUBLICAÇÕES.....		195

1 INTRODUÇÃO GERAL

Águas residuárias são águas contaminadas que devem ser tratadas antes de serem transferidas para rios e lagos, a fim de evitar maior poluição das águas superficiais e subterrâneas. Ao longo dos anos, é crescente o aumento dos contaminantes emergentes (CEs) em matrizes aquáticas, tendo como principais componentes os produtos farmacêuticos, pesticidas, hormônios e toxinas, bem como corantes sintéticos relacionados à indústria (KHAN *et al.*, 2022).

A maioria dos CEs sofrem decomposição em água devido às suas propriedades químicas e, através dos ciclos da água, é uma ameaça a vida aquática, ao meio ambiente e aos seres humanos (NIKOLAOU, 2013).

Alguns CEs mostraram interferência na função endócrina do corpo e, portanto, possuem impactos negativos no sistema reprodutivo, neurológico, desenvolvimento e imunológico para seres humanos e animais (GOMES JÚNIOR *et al.*, 2018; HOUTMAN, 2010). Eles são onipresentes em todo o ecossistema, mas são mais frequentemente detectados em águas residuárias.

As tecnologias relacionadas ao tratamento de água não convencional progrediram ao longo do tempo à medida que métodos inovadores foram desenvolvidos. As principais tecnologias de tratamento podem ser divididas em três categorias: métodos de mudança de fase, métodos avançados de oxidação, métodos de tratamento biológico (JUNG *et al.*, 2016; KHAN *et al.*, 2021; RODRIGUEZ-NARVAEZ *et al.*, 2017).

Neste contexto, *wetlands* construídos (WC) e processos oxidativos avançados (POAs) são alternativas que proporcionam a degradação dessas substâncias e podem ser aplicados tanto na saída da ETE quanto nas etapas iniciais do tratamento.

WC e POAs vem sendo extensivamente testados como alternativas de tratamento de efluentes como sistemas isolados (DELL'OSBEL *et al.*, 2020; LANCHEROS *et al.*, 2019; ORTEGA-GÓMEZ *et al.*, 2016; ÖZENGİN; ELMACI, 2016). Há poucos relatos na literatura que utilizaram estes dois sistemas acoplados como alternativa de tratamento de efluente. E quando aplicado a tratamento de compostos farmacêuticos o número reduz bruscamente, não havendo até este momento nenhum relato no Brasil.

As soluções baseadas na natureza, como WC, aliadas a tecnologias avançadas constituem uma abordagem promissora para fomentar o tratamento e reúso de água nas cidades (CASIERRA-MARTINEZ *et al.*, 2020; CASTELLAR *et al.*, 2022; WAGNER *et al.*, 2022). Um estudo de Colares e seus colaboradores mostrou que o sistema WC aliado a tecnologia

avançada de ozonização possibilitou a remoção eficiente de nutrientes. Além disso, teve bom desempenho para a desinfecção e ecotoxicidade aguda (COLARES *et al.*, 2019).

A toxicidade dos produtos de transformação formados durante o tratamento de efluentes são importantes para avaliar o potencial de implementação de um processo. Muitas vezes, os produtos de transformação são tão tóxicos, se não mais, do que os compostos originais. Embora a formação do produto de transformação possa ser monitorada, a toxicidade deve ser avaliada levando em consideração produtos desconhecidos, o tipo de matriz e a presença de diferentes contaminantes (GONG *et al.*, 2017; LASHUK; YARGEAU, 2021)

De acordo com as pesquisas na literatura, este trabalho é o primeiro a fornecer informações sobre os aspectos da degradação do cetoprofeno e diclofenaco em efluente anaeróbio pós-reator UASB, com luz negra, utilizando planejamento estatístico de experimentos. Também pode ser considerado inédito até este momento, o arranjo utilizado de um *wetlands* construído de fluxo vertical combinado com foto-Fenton solar em pH próximo do neutro, recebendo efluente secundário de uma Estação de Tratamento de Esgoto em escala real.

2 HIPÓTESE

Tecnologias avançadas e associadas a soluções baseadas na natureza surgem como alternativas de tratamento de esgoto. A utilização de processos oxidativos avançados, combinados ou não com *wetlands* construídos, podem se tornar métodos eficientes de tratamento removendo contaminantes emergentes, melhorando os parâmetros físico-químicos e reduzindo a toxicidade do efluente secundário.

3 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar o desempenho de tecnologias avançadas e combinadas com *Wetland* Construído para a remoção dos anti-inflamatórios cetoprofeno e diclofenaco em efluente anaeróbio pós-tratado por reator UASB de estação de tratamento de esgoto.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. Esgotamento Sanitário

O esgoto sanitário é composto, aproximadamente por 99,99% de água, sendo o restante (inferior a 0,01%) matéria orgânica em suspensão, material inorgânico, bem como microrganismos (VON SPERLING *et al.*, 2005).

No Brasil, em média 55% da população possui rede de esgoto e apenas 50,8% recebe tratamento (SNIS, 2020). Regiões onde não há sistemas de tratamento necessitam da adoção de medidas alternativas para o tratamento e, conseqüentemente, a destinação adequada dos efluentes tratados que forem gerados. Os objetivos do tratamento de esgoto são a proteção da saúde pública e do meio ambiente, especialmente dos recursos hídricos. O reúso do efluente tratado e a reciclagem dos nutrientes também tem sua importância, como a reciclagem de nitrogênio e fósforo presentes no esgoto voltada para a diminuição da produção antrópica de fertilizantes (AIYUK *et al.*, 2006; STAZI; TOMEI, 2018).

São estabelecidos dois tipos de sistemas para tratamento de águas residuárias: o tratamento centralizado e o descentralizado. O tratamento centralizado de águas residuárias é usado para descrever tecnologias que consistem em um sistema de esgoto coletado de residências, pequenas empresas, plantas industriais e instituições, transportando essa mistura em constante mudança para uma estação de tratamento de águas residuárias localizada fora dos limites da cidade ou vila. Já o sistema descentralizado visa o tratamento das águas residuárias no local, fazendo o seu reúso ou enviando para um corpo hídrico próximo (JUNG *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2008; WILDERER; SCHREFF, 2000).

Ainda existem várias regiões no Brasil onde o esgoto doméstico é lançado diretamente nos corpos receptores sem nenhum tipo de tratamento. Isso, além de contaminar o corpo hídrico, proporciona o contato dos despejos com a população, com a água de abastecimento e irrigação (no setor agroindustrial). O tratamento inibe vetores patogênicos e reduz custos no setor da saúde pública, além de controlar a poluição e manter o ambiente sustentável (TONETTI *et al.*, 2018).

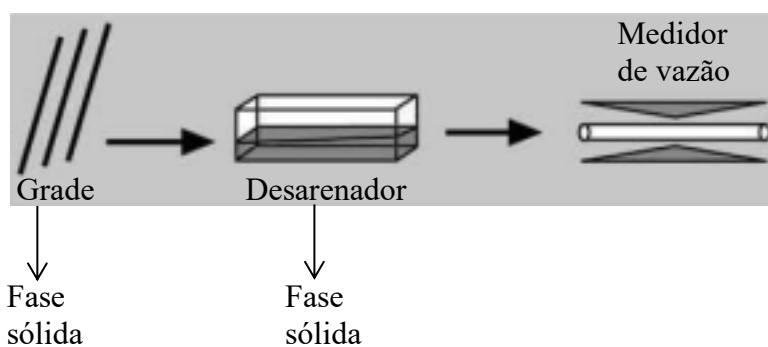
4.2. Sistemas de Tratamento Convencionais

As principais tecnologias de tratamento adotadas no Brasil têm o principal objetivo de remoção de matéria orgânica e sólidos por mecanismos biológicos. A escolha do sistema a ser adotado depende do nível de tratamento a ser obtido (qualidade requerida para o efluente tratado), confiabilidade da tecnologia, características do corpo receptor, clima, área disponível,

custos de implantação e de operação, complexidade operacional, disposição do lodo, entre outros (Princípios Básicos do tratamento de esgotos VON SPERLING, 2016). Além disso, as estações de tratamento a nível primário, secundário e terciário devem apresentar um tratamento preliminar, visando a remoção de sólidos grosseiros e areia por mecanismos físicos (VON SPERLING, 2016).

O tratamento preliminar tem o objetivo apenas da remoção dos sólidos grosseiros, enquanto o tratamento primário visa a remoção de sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica. Em ambos predominam os mecanismos físicos de remoção de poluentes (LÓPEZ; TREMBLY, 2017). Já no tratamento secundário, no qual predominam mecanismos biológicos, o objetivo é principalmente a remoção de matéria orgânica e eventualmente nutrientes (nitrogênio e fósforo) (DI BIASE *et al.*, 2019). O tratamento terciário objetiva a remoção de poluentes específicos (usualmente tóxicos ou compostos não biodegradáveis) ou ainda, a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário (XU *et al.*, 2021). A figura 1 mostra as fases do tratamento preliminar convencional.

Figura 1. Fluxograma típico do tratamento preliminar.

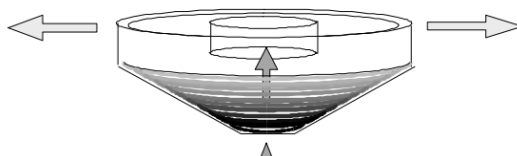


Fonte: VON SPERLING, 2016

Os esgotos, após passarem pelas unidades de tratamento preliminar, contêm ainda os sólidos em suspensão não grosseiros, os quais podem ser parcialmente removidos em unidades de sedimentação. Uma parte significativa destes sólidos em suspensão é compreendida pela matéria orgânica em suspensão. Assim, a sua remoção por processos simples como a sedimentação implica na redução da carga de DBO dirigida ao tratamento secundário, onde a sua remoção é de certa forma mais custosa (LÓPEZ; TREMBLY, 2017).

Os tanques de decantação podem ser circulares ou retangulares. Os esgotos fluem vagarosamente através dos decantadores, permitindo a que os sólidos em suspensão, possuindo uma densidade maior do que a do líquido circundante, sedimentem gradualmente no fundo (VON SPERLING, 2016). A figura 2 mostra o tanque de decantação para tratamento primário.

Figura 2. Esquema de um decantador primário circular

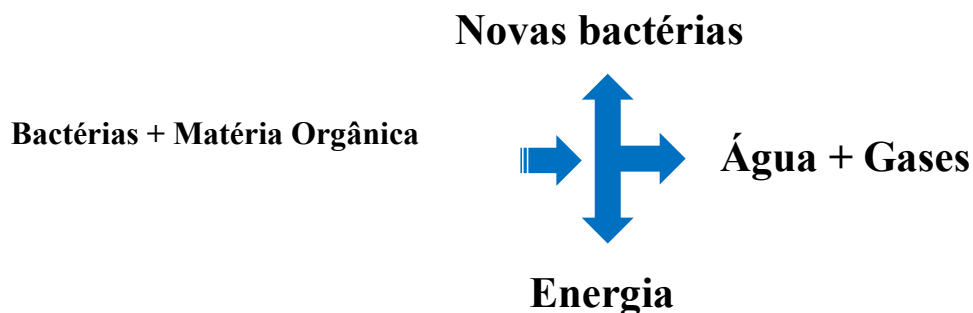


Fonte: VON SPERLING, 2016

O principal objetivo do tratamento secundário é a remoção da matéria orgânica. Os processos de tratamento secundário são concebidos de forma a acelerar os mecanismos de degradação que ocorrem naturalmente nos corpos receptores. Assim, decomposição dos poluentes orgânicos degradáveis é alcançada, em condições controladas, em intervalos de tempo menores do que nos sistemas naturais (VON SPERLING, 2016).

A essência do tratamento secundário de esgotos domésticos é a inclusão de uma etapa biológica. Enquanto nos tratamentos preliminar e primário predominam mecanismos de ordem física, no tratamento secundário a remoção da matéria orgânica é efetuada por reações bioquímicas, realizadas por microrganismos (DI BIASE *et al.*, 2019). A figura 3 mostra um esquema simplificado do tratamento secundário.

Figura 3. Esquema simplificado do metabolismo bacteriano (tratamento secundário).



Existe uma grande variedade de métodos de tratamento a nível secundário, sendo que os mais comuns são (a) Lagoas de estabilização e variantes; (b) Lodos ativados e variantes; (c) Filtro biológico e variantes; (d) Tratamento anaeróbio; (e) Disposição sobre o solo. Este último

é um misto de tratamento e disposição final, mas é classificado como nível secundário devido à atuação de mecanismos biológicos e à sua elevada eficiência na remoção de poluentes (VON SPERLING, 1996).

Entretanto, os métodos de tratamento de esgoto tradicionais geram efluentes com qualidade de lançamento que, frequentemente, acabam em desacordo com algum dos parâmetros de qualidade estabelecidas pela resolução CONAMA nº 430, de 11 de maio de 2011 (BRASIL, 2011).

Ressalta-se que não há um método universal que seja apropriado para remover todos os poluentes presentes nos efluentes, devido à diversas variáveis, como o clima, pluviosidade, disponibilidade tecnológica, entre outros. Sabe-se que os processos de tratamento empregados devem obedecer aos padrões de natureza física, química e biológica, não causando alterações indesejáveis na qualidade da água (SANCHES *et al.*, 2021). A escolha da tecnologia dependerá do tipo de substância a ser removida, sua composição, concentração e o fluxo de produção do efluente, desta forma determinando também, a viabilidade econômica do sistema (YADAV *et al.*, 2021).

Foi realizado um estudo para avaliar a confiabilidade em 166 ETEs no Brasil, com seis diferentes tecnologias de tratamento e chegaram a conclusão que poucas estações apresentaram desempenhos confiáveis em relação ao cumprimento dos padrões. Oliveira e von Sperling (2009) avaliaram também o desempenho de 10 ETEs de reatores UASB operando isoladamente e 8 ETEs de UASB com pós-tratamento, sendo que, em geral, a adição de um pós-tratamento apresentou melhoria significativa na qualidade do efluente tratado (OLIVEIRA; VON SPERLING, 2007, 2008, 2009).

4.3. Principais processos de tratamento de esgoto no Brasil

4.3.1. Lagoas de Estabilização

No Brasil as lagoas de estabilização foram introduzidas em 1960, pelo Engenheiro Benoit Almeida Victoretti, com a construção das primeiras lagoas de estabilização localizadas em São José dos Campos, São Paulo, estas foram projetadas de acordo com o sistema chamado australiano, sendo uma lagoa anaeróbia seguida de uma lagoa facultativa, com a finalidade de estabelecer parâmetros de projetos para outras lagoas em todo o país (KELLNER e PIRES, 1998).

São grandes reservatórios rasos, delimitados por diques e taludes de corte. Nelas ocorrem processos naturais sob condições parcialmente controladas, havendo, em

consequência, uma redução da matéria orgânica inicial (VON SPERLING, 2002). Quando bem projetadas e operadas, podem produzir efluentes com excelentes condições sanitárias.

As lagoas são muito utilizadas por ser um processo natural de tratamento de esgotos, apresentar baixo custo de manutenção e instalação (JÚNIOR *et al.*, 2018).

Os principais sistemas de lagoas utilizados são: lagoa facultativa, lagoa anaeróbia-facultativa (sistema australiano), lagoa aerada facultativa, lagoa aerada-decantação e lagoa anaeróbia-facultativa seguida de lagoa de maturação (VON SPERLING, 2002).

a) Lagoa Anaeróbia

A lagoa anaeróbia é o elemento que recebe esgoto bruto que sofreu tratamento preliminar. Possui profundidade acima de 3 metros, tal característica tem a função de reduzir a penetração de oxigênio, com isso o efluente sofre digestão anaeróbia pois o consumo de oxigênio é muito superior à produção. (DOS SANTOS, 2007). É esperado que a eficiência da DBO seja de 50 a 70% e a alta profundidade também gera uma economia de área, a economia na utilização do sistema australiano (anaeróbia-facultativa) é de 45 a 70% em comparação a utilização de apenas lagoa facultativa (VON SPERLING, 2002).

b) Lagoa Facultativa

A utilização de lagoas facultativas tem aumentado como tratamento de esgoto efluente de processos anaeróbios. Mas, atualmente, ainda se conservam e instalam lagoas que tratam esgoto bruto (com ou sem tratamento preliminar) (PERÍGOLO 2004).

O termo facultativo refere-se a uma mistura de condições aeróbias e anaeróbias. Na camada de cima do volume interno da lagoa, está o meio aeróbico, e na camada de baixo, o anaeróbio. A maior parte do oxigênio necessário para manter a camada superior em condições aeróbias é originada da atividade fotossintética das algas. A outra parte, considerada desprezível, procede da reaeração resultante do contato com o ar e vento na superfície da lagoa (VON SPERLING, 1996). O crescimento de algas nas lagoas é favorecido pelo ambiente rico em nutrientes e pela exposição à luz solar, principais fatores de seu metabolismo. De fato, em virtude da grande concentração de algas, as lagoas facultativas apresentam cor esverdeada.

c) Lagoa de Maturação

As lagoas de maturação são projetadas com baixa profundidade quando comparadas as demais lagoas. Neste tipo de lagoa, o foco é a redução dos organismos coliformes. Por ser rasa, o processo biológico predominantemente é o aeróbio que pela ação da luz solar, que atinge a maior parte do seu volume, ocorre o processo de eliminação dos organismos patogênicos através da radiação ultravioleta. A baixa profundidade também é responsável pelo elevado pH, por consequência da alta atividade fotossintética, e também pela elevada concentração de Oxigênio Dissolvido (JORDÃO; PESSÔA, 2011).

4.3.2. Lagoas Aeradas

As lagoas aeradas apareceram da necessidade de se diminuir a área necessária para o tratamento, comparadas com as lagoas de estabilização. Porém, dependem da introdução artificial do oxigênio requerido pelos organismos decompositores da matéria orgânica solúvel e finamente particulada. A energia de aeração, também, possibilita a manutenção da massa líquida em total suspensão, e a consequente formação de flocos biológicos, para posterior separação na unidade seguinte de sedimentação. A remoção de lodo ocorre em períodos de poucos anos. Nas lagoas aeradas são admitidas profundidades de até 3,0 m, definidas em função da aplicação dos dispositivos de aeração e mistura (NUVOLARI, 2011).

A dificuldade para o emprego de lagoas aeradas é o custo com energia elétrica para manutenção dos aeradores. Por outro lado, existem estudos relativos a operação de sistemas de tratamento de esgotos domésticos compostos por lagoas aeradas seguidas de lagoas de decantação, conduzida de forma a racionalizar o consumo de energia elétrica, gerando redução na conta mensal (BRITO *et al.*, 2015).

4.3.3. Reatores UASB

O reator de manta de lodo de fluxo ascendente é conhecido como reator UASB devido ao seu nome em inglês (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). Sua configuração permite o tratamento de altos volumes de efluente com um curto tempo de detenção hidráulica (IOPP; MENDES, 2020; RODRIGUES *et al.*, 2016).

Os reatores UASB se destacam no tratamento de águas residuárias em alguns países de clima quente, seja como unidades únicas, ou seguido por alguma forma de pós-tratamento (VON SPERLING e CHERNICHARO, 2005). Nestes reatores a biomassa cresce dispersa no líquido, e não aderida a um meio suporte, como no caso de filtros anaeróbicos. Quando a

biomassa aumenta começa a formar pequenos grânulos, que são resultado da aglutinação de vários microrganismos, o que nem sempre acontece com esgotos domésticos. Esta granulação é importante para aumentar a eficiência do sistema. (CARVALHO *et al.*, 2021; SOUSA *et al.*, 2018).

4.3.4. Lodos Ativados

O sistema de tratamento de esgotos por lodos ativados foi concebido no Reino Unido, por Arden e Lockett, em 1914. A primeira versão do sistema era por tanques que operavam com ciclos de enchimento e esvaziamento, similares aos reatores de batelada sequenciais atuais. Posteriormente foi concebida a versão de fluxo contínuo, mais utilizada atualmente.

As seguintes unidades são parte integrante da etapa biológica do sistema de lodos ativados

- tanque de aeração (reator)
- tanque de decantação (decantador secundário)
- recirculação de lodo

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado mundialmente para o tratamento de despejos domésticos e industriais, em situações em que são necessários uma elevada qualidade do efluente e reduzidos requisitos de área. No entanto, o sistema de lodos ativados inclui um índice de mecanização superior ao de outros sistemas de tratamento, implicando uma operação mais sofisticada e maiores consumos de energia elétrica (VON SPERLING, 2016).

4.4. Legislações Pertinentes

Para efeitos de padrões de qualidade da água em corpos d'água e efluentes, foram estabelecidos padrões de lançamento no corpo receptor, os padrões de qualidade do corpo receptor e os padrões ou as diretrizes de qualidade para determinar o uso do efluente tratado (VON SPERLING *et al.*, 2005).

Segundo Sperling e colaboradores (2005), “os padrões nacionais são definidos por cada país, têm status de lei e são baseados nas características específicas do país. Dependendo da estrutura política do país, padrões regionais podem também existir para cada estado ou outra forma de divisão política”. No Brasil os padrões são estabelecidos conforme o âmbito nacional, estadual e municipal.

No Brasil, no que compete ao monitoramento da qualidade das águas superficiais e ao lançamento de efluentes, em âmbito federal, constam-se as Resoluções CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005, CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. Estas dispõem sobre as condições e padrões de qualidade das águas superficiais e do lançamento de efluentes, respectivamente (BRASIL, 2005, 2011).

Conforme a Resolução n° 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), no Artigo 34, Parágrafo 1°, estabelece que o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente (BRASIL, 2005).

De acordo ao Capítulo I, Art. 2°, inciso XXI da Resolução CONAMA n° 357/2005 (BRASIL, 2005), os ensaios ecotoxicológicos são desempenhados com intuito de determinar o efeito deletério de possíveis agentes físicos ou químicos, a variados organismos aquáticos. Deste modo, tais ensaios tornam-se ferramentas legais para o monitoramento da qualidade das águas (Art. 8°, parágrafo 4° do Capítulo III). A análise microbiológica deve ser realizada a partir da identificação dos coliformes termotolerantes, obedecendo os padrões de qualidade de balneabilidade previstos na Resolução CONAMA n° 274/2000. As análises físico-químicas deverão obedecer aos padrões estabelecidos no Art. 14 da Seção II do Capítulo III (BRASIL, 2000).

Por sua vez, em relação a ecotoxicologia, a Resolução CONAMA n° 430/2011, conforme Art. 18, estabelece que o efluente lançado nos corpos receptores não deverá causar, ou possuir potencial causador, de efeitos deletérios no corpo receptor, conforme critérios de ecotoxicidade a serem estabelecidos por órgão ambiental competente. Ainda, segundo Art. 23, os efluentes provenientes de sistemas de tratamento de esgotos sanitários poderão ser alvo de ensaios ecotoxicológicos, nas circunstâncias de interferência de efluentes potencialmente tóxicos ao corpo receptor, a critério do órgão ambiental competente (BRASIL, 2011).

Em esfera estadual, no que concerne os ensaios ecotoxicológicos, microbiológicos e físico-químicos, encontra-se a Deliberação CECA/MS n° 36 de 27 de junho de 2012, que dispõe sobre a classificação das águas superficiais e padrões de lançamento de efluentes no âmbito do estado de Mato Grosso do Sul, e estabelece que as possíveis interações entre substâncias, bem como a presença de contaminantes, passíveis de causar danos aos seres vivos, deverão ser investigados através da realização de ensaios ecotoxicológicos, ou outros métodos reconhecidos cientificamente (Art. 7°, parágrafo 2° do Capítulo III) (MATO GROSSO DO SUL, 2012).

Muitos contaminantes emergentes, como medicamentos, ainda não são completamente regulamentados. Algumas medidas específicas são exigidas pela legislação europeia (Directive 2008/105/CE) para 45 substâncias prioritárias dentro do grupo dos contaminantes emergentes que possuem alta incidência em águas residuárias, tendo em vista o grande número de substâncias classificadas como contaminantes emergentes. Os contaminantes prioritários são caracterizados pela alta toxicidade, alta persistência ambiental e alta hidrofobicidade (MARTÍ *et al.*, 2011; VYSTAVNA *et al.*, 2018).

4.5. Contaminantes Emergentes (CEs)

Poluentes orgânicos são derivados de qualquer composto químico orgânico presente numa variedade de produtos comerciais como medicamentos, produtos de higiene, agrotóxicos, pesticidas, hormônios, ou ainda qualquer microrganismo, que possam ser encontrados em matrizes ambientais e biológicas (MONTAGNER *et al.*, 2017). A descarga descontrolada de tais substâncias no ambiente supera a capacidade de autodepuração e contribui para o acúmulo de alguns desses contaminantes em diferentes níveis ambientais, podendo levar a efeitos potencialmente prejudiciais para os ambientes aquáticos e saúde humana (CHEN *et al.*, 2020).

Podem estar presentes poluentes como metais pesados, substâncias químicas sintéticas, provenientes de diversas fontes, que podem estar solubilizadas ou sorvidas nos sólidos de lodo de esgoto (ELALAMI *et al.*, 2019; PARAÍBA; SAITO, 2005). Nesta gama de poluentes, existem os poluentes orgânicos persistentes, que se tornaram onipresentes no ambiente global devido à sua persistência e transporte de longo alcance (BITTENCOURT *et al.*, 2016; JEONG *et al.*, 2020).

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) são compostos orgânicos sintéticos, conhecidos pela alta persistência ambiental, hidrofobia, toxicidade e efeitos colaterais, além de apresentarem alta estabilidade química, fotoquímica e taxa de biodegradação muito lenta, suscetíveis à bioacumulação e biomagnificação ao longo das cadeias tróficas, causando efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente. Combinado a essa persistência, a propriedade de serem semivoláteis, permite que sejam transportados para áreas distantes da fonte, o que faz com que possam ser encontrados mundialmente (JEONG *et al.*, 2020; PI *et al.*, 2018).

Contaminantes emergentes (CEs) ou poluentes orgânicos emergentes referem-se a qualquer composto químico presente numa variedade de produtos comerciais que não são usualmente monitorados ou que ainda não possuem legislação regulatória correspondente, mas que apresentam risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente. Ao contrário dos POPs, não necessitam ser persistentes para causar efeitos negativos devido à entrada contínua desses

compostos no meio ambiente, como resultado de processos industriais, descarte de produtos comerciais ou ainda por sua excreção na forma não metabolizada ou metabolizada, sendo lançados diretamente nos corpos d'água ou na rede de esgotos (DA SILVA; COLLINS, 2011; MONTAGNER *et al.*, 2017).

Os CEs são contaminantes que apareceram recentemente e, não existe uma legislação que determina a concentração máxima permitida de cada um deles para que o efluente possa ser corretamente descartado em um compartimento aquático (STARLING *et al.*, 2019). Por esta razão, mesmo em países com saneamento adequado, contaminantes emergentes são comumente encontrados em rios, lagos e outras águas superficiais e eventualmente na água potável (KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2008; ORT *et al.*, 2010; PAL *et al.*, 2010; STACKELBERG *et al.*, 2007). Por outro lado, nos países em desenvolvimento, o lançamento de esgoto bruto ainda é uma importante fonte de contaminação, principalmente quando as águas receptoras também são utilizadas como fontes de abastecimento de água da população.

Os efeitos que os contaminantes emergentes podem ter na vida selvagem e na saúde humana não são totalmente conhecidos, mas alguns estudos mostraram que eles podem atuar como disruptores endócrinos, causando a feminização dos peixes machos e responsáveis por alterações no sistema imunológico da vida selvagem. Em humanos, os possíveis efeitos incluem o aumento da incidência de câncer de mama, testículo e próstata, redução da contagem de espermatozoides, infertilidade e endometriose (GAVRILESCU *et al.*, 2015; SUMPTER; JOHNSON, 2005; WARING; HARRIS, 2005).

No Brasil, a regulamentação de contaminantes emergentes exige um compromisso entre pesquisadores e autoridades reguladoras. Em um país com cerca de 200 milhões de habitantes, o percentual de domicílios com acesso ao sistema de tratamento de esgoto não ultrapassa 50%, e grande parte do esgoto coletado não recebe tratamento adequado antes de seu lançamento nos mananciais. Essa é uma situação preocupante, pois a ineficiência do saneamento compromete a saúde da população e causa danos ao meio ambiente, principalmente ao solo e às águas de mananciais (FROEHNER *et al.*, 2010).

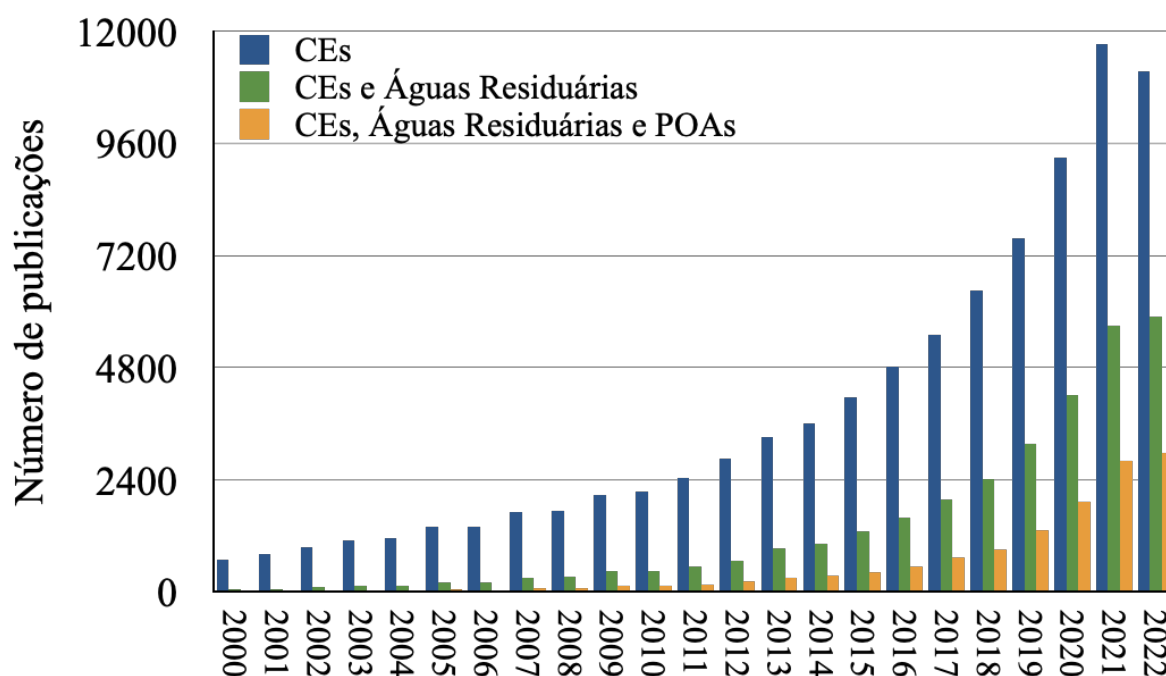
Para uma boa qualidade da água é necessário um tratamento avançado para a eliminação adequada de vários poluentes não regulamentados. Ao contrário, a maior parte da Estação de Tratamento de Água (ETA) opera com processos convencionais como coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção com produtos à base de cloro (VON SPERLING, 1996). A eliminação desses contaminantes emergentes durante o tratamento de águas residuárias e água potável não é satisfatória, portanto, o controle do tratamento aprimorado deve ser rigoroso

para garantir que a proporção desses microcontaminantes removidos seja a mais alta possível. (MONTAGNER *et al.*, 2017).

Com relação ao controle de CEs em estações de tratamento de efluentes municipais no Brasil, estudos mostram que estações de tratamento convencionais (até o estágio de tratamento secundário), quando existentes, não são eficazes para a remoção desses compostos. Resultados recentes indicam contaminação persistente de águas superficiais e reservatórios após o descarte de efluentes tratados e também devido ao lançamento ilegal de efluentes não tratados. Portanto, como prioridade urgente, a infraestrutura de saneamento e o monitoramento devem ser melhorados no Brasil a fim de evitar o lançamento desses compostos diretamente nas águas superficiais sem tratamento (DE ARAUJO *et al.*, 2020).

A preocupação ao impacto ambiental causado por estes contaminantes se reflete nas publicações que tem mostrado um crescimento exponencial no número de estudos sobre essa classe de poluentes da água (Fig. 4).

Figura 4. Número de artigos científicos anuais sobre o tema “Contaminantes Emergentes (CEs)”, que podem ser encontrados em uma pesquisa bibliográfica no *ScienceDirect*.



1) <https://www.sciencedirect.com/emerging-contaminants>

2) <https://www.sciencedirect.com/emerging-contaminants-and-wastewater>

3) <https://www.sciencedirect.com/emerging-contaminants-and-wastewater-and-advanced-oxidation-process>

Fonte: Própria autora.

Na figura 4 é apresentado um histograma do número de publicações (desde 2000) em função dos anos. As palavras chave usadas na construção deste gráfico foram “*emerging contaminants, wastewater e advanced oxidation process*” e a base de dados utilizada foi o *ScienceDirect*. Acessado em 25/07/2022.

Entre os processos avançados capazes de degradar esses CEs, os processos de oxidação avançada (POAs) que são capazes de degradar quase qualquer molécula orgânica através da geração de radicais hidroxila, são uma opção particularmente atraente. Quando a remoção de CEs é o alvo do tratamento, tempos de reação na ordem de dezenas de minutos são suficientes para remover 80% de CEs em efluentes reais de ETE (SORIANO-MOLINA *et al.*, 2019).

4.6. Fármacos

Os compostos farmacêuticos, são responsáveis até hoje por prolongar a expectativa de vida, curar muitas doenças e melhorar a qualidade de vida das pessoas. (CARPENTER; HELBLING, 2018; WILKINSON *et al.*, 2017). Foram desenvolvidos para uma atividade específica em um organismo alvo e diferem de outros produtos químicos industriais em muitas características, possuem suas estruturas químicas complexas, com uma grande variedade de estruturas, formas, massas moleculares e funcionalidades, e consistindo de compostos polares com mais de um grupo ionizável (KÜMMERER, 2004; LU *et al.*, 2019).

Os produtos farmacêuticos também podem exibir propriedades e um grau de ionização que depende do pH do meio, e ter propriedades lipofílicas, enquanto alguns também podem ter solubilidade em água moderada. Eles também compartilham a capacidade de persistir na natureza, acumulam-se em algumas formas de vida e permanecem biologicamente ativos (CUNNINGHAM, 2004; DÍEZ *et al.*, 2018; WANG, H. *et al.*, 2018).

Vem sendo encontrados nos efluentes das ETES e, conseqüentemente, nas águas superficiais. Este fato pode estar relacionado ao alto consumo desses compostos e descarte inadequado em virtude ao modo de vida das sociedades modernas, caracterizada pelo envelhecimento da população e pela prática da automedicação (AHMED *et al.*, 2017; PARIDA *et al.*, 2021; WANG, H. *et al.*, 2018).

A automedicação é uma prática comum entre a população brasileira. Devido a essa cultura de automedicação, o Brasil há anos vem ocupando os primeiros lugares no *ranking* de países que mais consomem medicamentos no mundo. Além disso, a prática contribui

diretamente para o surgimento de superbactérias resistentes a medicamentos pelo uso abusivo de antibióticos (MATHIAS *et al.*, 2019; SERENO *et al.*, 2020).

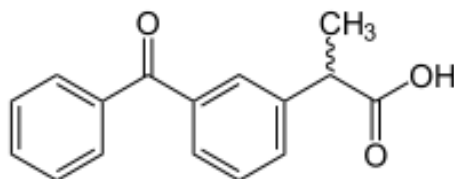
Após consumidos, tais compostos são parcialmente metabolizados e posteriormente excretados junto às fezes e urina. Desta forma, alcançam as ETEs onde são tratados, simultaneamente, com os demais constituintes orgânicos e inorgânicos dos efluentes domésticos (TAMBOSI *et al.*, 2010).

No entanto, conforme descrito por (BILA; DEZOTTI, 2003), em torno de 50% a 90% da dosagem de um fármaco pode ser excretada de forma inalterada e podem permanecer estáveis mesmo após submetidos aos tratamentos convencionais (GEBHARDT; SCHRÖDER, 2007). Ainda que em baixas concentrações, esses resíduos biologicamente ativos podem ser tóxicos, ocasionando impactos nocivos à biota aquática, podendo causar alterações na biodiversidade e no equilíbrio de ecossistemas existentes (MELO *et al.*, 2009). De acordo com (PETROVIĆ *et al.*, 2003), os fármacos não precisam persistir no meio ambiente para causar efeitos negativos uma vez que são encontrados em matrizes ambientais e biológicas em concentrações baixas, na ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, mas são potencialmente capazes de causar efeitos adversos ecológicos e sobre a saúde humana (DA SILVA; COLLINS, 2011; DE AQUINO *et al.*, 2013).

Dentre as principais classes de maior consumo mundial destacam-se os analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos, drogas psiquiátricas, reguladores lipídicos, anti-hipertensivos, contraceptivos hormonais e meios de contraste de raios-x (DA SILVA; COLLINS, 2011; JIANG *et al.*, 2013; PETROVIĆ *et al.*, 2003). Anti-inflamatórios não esteroides (AINES) são alguns dos medicamentos detectados com frequência no ambiente, devido ao seu uso prolongado na assistência à saúde humana e animal (KOLTSAKIDOU *et al.*, 2019). Entre eles temos o cetoprofeno (ALKIMIN *et al.*, 2020), e o diclofenaco (SATHISHKUMAR *et al.*, 2020) que são indicados para diminuição da dor e da inflamação, e que vêm sendo utilizados pela população há décadas em vários países (MANOUSI *et al.*, 2020).

O cetoprofeno (ácido (*RS*)-2-(3-benzoil-fenil) propanóico; $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$) (CET) é um ácido propiônico com efeito analgésico e antipirético. Administrado para tratamento de doenças reumáticas e para dor pós-operatória, entre outras indicações, dentre os anti-inflamatórios é um dos mais significantes compostos em níveis de contaminação ambiental (AHMED, 2017). A degradação do CET ocorre principalmente pela perda do grupo carboxila. A estrutura química do CET está ilustrada na figura 5.

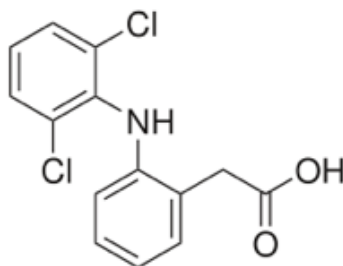
Figura 5. Estrutura química do cetoprofeno (CET)



Fonte: própria autora

O diclofenaco (ácido 2-(2,6-diclorofenilamino)fenilacético; $C_{14}H_{10}Cl_2NO_2$) (DCF) um anti-inflamatório não esteroidal (AINE), derivado do ácido fenilacético comumente usado como agente analgésico, antiartrítico e antirreumático, ainda é um dos fármacos frequentemente detectados no ambiente aquático (RIZZI *et al.*, 2019). A figura 6 ilustra a estrutura química do DCF.

Figura 6. Estrutura química do diclofenaco (DCF)

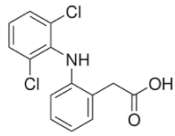
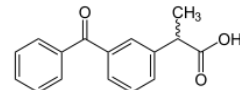


Fonte: própria autora

A degradação do DCF ocorre inicialmente pela perda do cloro, seguida da ciclização e formação de ácido acético. Este subproduto já foi detectado em vários estudos de fotodegradação do DCF durante sua exposição a luz solar e fotólise com luz UV artificial. (AGÜERA *et al.*, 2013; KEEN *et al.*, 2013). Entre 1990 e 2000, o DCF foi considerado responsável pelo declínio > 90% na população de três espécies de abutres em todo o subcontinente indiano. As aves sofreram de insuficiência renal após se alimentarem de gado morto previamente tratado com DCF (GREEN *et al.*, 2004). Acredita-se que as principais causas sejam o reaproveitamento do diclofenaco para uso humano para uso em gado e o uso veterinário de cinco outros anti-inflamatórios não esteroides (aceclofenaco, carprofeno, flunixinina, cetoprofeno e nimesulida) que também são conhecidos por serem tóxicos para os abutres (PRAKASH *et al.*, 2019). Em 2006, a Índia, o Paquistão e o Nepal proibiram o uso

veterinário de DCF. Tanto a União Européia quanto a Agência de Proteção Ambiental dos EUA identificaram o diclofenaco como uma ameaça ambiental. Na tabela 1 são apresentadas as propriedades físico-químicas do DCF e do CET.

Tabela 1- Propriedades físico-químicas do DCF and CET

Propriedades Físico-químicas	Diclofenaco	Cetoprofeno
		
Nome	Ácido 2-[(2,6-diclorofenil) amino] benzoacético	Ácido 2-(3-Benzoilfenil) propanóico
CAS (Chemical Abstract Service)	15307-86-5	22071-15-4
Fórmula	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NO ₂	C ₁₆ H ₁₄ O ₃
Massa molecular	296,14 g mol ⁻¹	254,26 g mol ⁻¹
pKa	4,0 at 25 °C	5,94 at 25 °C
Ponto de fusão	295 at 300 °C	93-96°C
log Kow	13,4	3,12
Aparência	Pó cristalino higroscópico, branco ou levemente amarelado	Pó branco ou esbranquiçado, inodoro, não higroscópico, fino a granulado
Solubilidade	Pouco solúvel em água, solúvel em metanol, solúvel em etanol (96%), ligeiramente solúvel em acetona.	Ligeiramente solúvel em clorofórmio e metanol

4.7. Fármacos no meio ambiente e em efluentes de estação de tratamento de esgoto

A grande preocupação ambiental não é com a quantidade de um fármaco encontrado no meio ambiente, mas sua persistência no ambiente, atividade biológica, toxicidade, bioacumulação e biodegradação (RICKY; SHANTHAKUMAR, 2022).

Dentre os potenciais efeitos causados por tal contaminação, destacam-se a feminização dos peixes, em decorrência da presença de hormônios, e as alterações na reprodução e sobrevivência dos organismos (KUMAR *et al.*, 2022).

Algumas drogas direcionadas ao sistema endócrino podem representar a maior potência e risco ambiental. Alguns fármacos demonstram potencial para atuar como substâncias endócrinas ativas como triclosan (antibacteriano e antifúngico), fluoxetina (antidepressivos) e diclofenaco (anti-inflamatório) (GUNNARSSON *et al.*, 2019).

O consumo mundial de fármacos é bastante expressivo. Antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, anti-hipertensivos, antidepressivos, contraceptivos, quimioterápicos e β -bloqueadores são consumidos em quantidades consideráveis todos os anos (VALAVANIDIS *et al.*, 2014).

As águas residuárias caracterizam-se como o principal meio de entrada dos fármacos nos ambientes aquáticos. Estima-se que os anti-inflamatórios e analgésicos são consumidos por mais de 30 milhões de pessoas diariamente (LUPŞE *et al.*, 2021). Os anti-inflamatórios Diclofenaco, Cetoprofeno, Ibuprofeno e Ácido acetilsalicílico e o analgésico Dipirona, são facilmente encontrados nas ETEs e nas águas superficiais em virtude ao seu consumo em larga escala, influenciado por seu baixo custo e facilidade de compra em farmácias sem a necessidade de prescrição médica (PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019; STARLING *et al.*, 2019). Diversos autores ao redor do mundo realizaram pesquisas sobre as concentrações dos mais variados fármacos em efluentes das ETEs. A tabela 2, apresenta alguns dos fármacos encontrados em alguns países em efluentes de ETEs, em diferentes concentrações.

Tabela 2- Alguns fármacos relatados em diversos países em efluentes de estação de tratamento de esgoto (ETEs).

Fármacos (classe terapêutica)	Faixa de concentração (ng L⁻¹)	Países	Referências
Cetoprofeno (anti-inflamatório/ analgésico)	5,04 – 247	Brasil, França, Grécia, Índia, Portugal, Sérvia	(MESTRE <i>et al.</i> , 2007; PAPAGEORGIU <i>et al.</i> , 2016; PETROVIĆ <i>et al.</i> , 2014; SANTOS <i>et al.</i> , 2013; SUBEDI <i>et al.</i> , 2015; TAMBOSI <i>et al.</i> , 2010; TERNES <i>et al.</i> , 1999)
Diclofenaco (anti-inflamatório/ analgésico)	0,95 – 2950	Brasil, Grécia, Jordânia, Portugal, Servia, Vietnan, Reino Unido, Canadá, Brasil, Alemanha	(AL-TARAWNEH <i>et al.</i> , 2015; BENDZ <i>et al.</i> , 2005; FARTO <i>et al.</i> , 2020; GÓMEZ <i>et al.</i> , 2007; LISHMAN <i>et al.</i> , 2006; PAÍGA <i>et al.</i> , 2016; PAPAGEORGIU <i>et al.</i> , 2016; PETROVIĆ <i>et al.</i> , 2014; SANTOS <i>et al.</i> , 2013; STÜLTEN <i>et al.</i> , 2008; TRAN <i>et al.</i> , 2014)
Ibuprofeno (anti-inflamatório/ analgésico)	2,2 – 54200	Brasil, França, Índia, Jordânia, Portugal, Estados Unidos, Reino	(AL-TARAWNEH <i>et al.</i> , 2015; CHIFFRE <i>et al.</i> , 2016; SANTOS <i>et al.</i> , 2007, 2013; SUBEDI <i>et al.</i> , 2015; 2015, 2017; TAMBOSI <i>et al.</i> , 2010); LISHMAN <i>et al.</i> , 2006; GOMEZ <i>et al.</i> , 2007)

		Unido, Espanha, Canadá	
Carbamazepina (anticonvulsivante)	0,7 – 4023	Brasil, China, França, Itália, Alemanha, Índia, Japão, Jordânia, Portugal, Servia, Estados Unidos, Suécia	(AL-TARAWNEH <i>et al.</i> , 2015; ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003; BENDZ <i>et al.</i> , 2005; GURKE <i>et al.</i> , 2015; HAPESHI <i>et al.</i> , 2015; PAÍGA <i>et al.</i> , 2016; PETROVIĆ <i>et al.</i> , 2014; PIVETTA <i>et al.</i> , 2020; SANTOS <i>et al.</i> , 2013; SUBEDI <i>et al.</i> , 2015; WU <i>et al.</i> , 2015)
Acetaminofeno (analgésico/antipirético)	0,020 – 58857	Brasil, Índia, Portugal, Reino Unido, Servia	(SANTOS <i>et al.</i> , 2013; SUBEDI <i>et al.</i> , 2015, 2017; PAÍGA <i>et al.</i> , 2016; TAMBOSI <i>et al.</i> , 2010)
Metoprolol (anti- hipertensivo)	0,35 – 4722	Suécia, Alemanha, Portugal, Servia	(BENDZ <i>et al.</i> , 2005; GURKE <i>et al.</i> , 2015; PETROVIĆ <i>et al.</i> , 2014; SANTOS <i>et al.</i> , 2013)
Fluoxetina (antidepressivo)	1,4 – 128	Brasil, China, Portugal	(PAÍGA <i>et al.</i> , 2016; PIVETTA <i>et al.</i> , 2020; SANTOS <i>et al.</i> , 2013; WU <i>et al.</i> , 2015)
Diazepam (anticonvulsivante)	4,46 – 100	Brasil, China, Índia, Portugal	(SANTOS <i>et al.</i> , 2013; SUBEDI <i>et al.</i> , 2017; 2015a; WU <i>et al.</i> , 2015)

Fonte: Própria autora

A União Europeia (EU) vem estabelecendo estratégias para alcançar a minimização da poluição da água relacionada à presença de micropoluentes através do lançamento de programas de monitoramento e regulação da presença destes contaminantes em muitos países (PADRÓN *et al.*, 2014).

No Brasil, a ausência de processos adequados para tratamento de contaminantes emergentes ainda é uma realidade. Neste contexto, a busca por novas tecnologias e o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam a remoção desses contaminantes é indispensável (RICARDO *et al.*, 2021).

Wetlands construídos (CWs) tem sido pesquisados para atuar como um estágio central de tratamento e podem ser combinados com outras tecnologias constituindo sistemas híbridos de tratamento para diminuir a presença de contaminantes emergentes no efluente (SÁNCHEZ *et al.*, 2022)

Wetlands construídos

Os *wetlands* construídos (WCs) são tecnologias alternativas de tratamento de águas residuárias, que se adequam às condições climáticas inspirada nas áreas alagadas naturais que são capazes de depurar poluentes pela ação de microrganismos e plantas, juntamente com o poder filtrante do solo para purificar as águas, e vêm apresentando bons resultados (DELL'OSBEL *et al.*, 2020; DOTRO *et al.*, 2017; KADLEC; WALLACE, 2008).

São sistemas artificiais que utilizam macrófitas em substratos de materiais inertes, possibilitando a proliferação de biofilmes que reúnem diferentes populações de microrganismos, os quais, por meio de processos biológicos, físicos e químicos, tratam águas residuárias (SOUSA *et al.*, 2000).

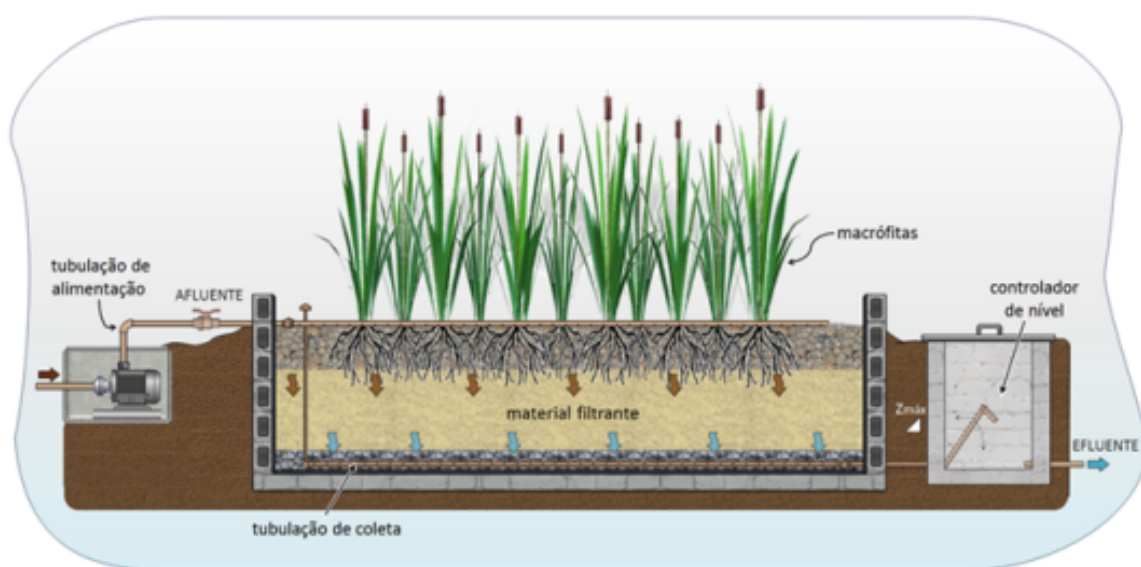
Nos vários estudos já realizados na tentativa de pós-tratar efluente o sistema *wetland* destaca-se por sua simplicidade e baixo custo, sendo capaz de remover vários poluentes, manter a conservação dos ecossistemas terrestres e aquáticos, reduzir o aquecimento global da terra, propiciar controle de enchentes, fixar o carbono do meio ambiente, mantendo o equilíbrio do CO₂, além de conservar a biodiversidade (MOREIRA; DIAS, 2020; STEFANAKIS, 2019).

Os *wetlands* podem ser de superfície de água livre, chamado *wetland* natural onde as águas residuárias fluem sobre a superfície; *Wetland* Construído de Fluxo Horizontal (WCFH), no qual as águas residuárias fluem horizontalmente no leito do *wetland*; *Wetland* Construído de Fluxo Vertical (WCFV), em que o esgoto submerge do topo do *wetland* e é drenado para fora pelo fundo; *Wetland* Construído Francês de Fluxo Vertical, que nada mais é que um *wetland* de fluxo vertical de dois estágios arranjado em paralelo com funções em série; *Wetland* Construído Híbrido, que é um sistema multiestágio com combinação entre os *wetlands* de FH com FV; *Wetland* Construído de Fluxo de Subsuperfície Defletida, que consiste em um defletor vertical ao longo da largura do *wetland* que faz com que as águas residuárias fluam para cima e para baixo através do leito do *wetland*; *Wetland* Construído Aerado, que é o *wetland* associado ao uso de aeradores para suprir o requerimento de oxigênio no sistema; e por fim, *Wetland* Projetado de Fluxo Livre Multitropical, operado com diversos e diferentes tipos de espécies de plantas aquáticas (PARDE *et al.*, 2021)

Nos WCFV o efluente a ser tratado é aplicado na superfície do módulo de *wetland*, a qual a partir da superfície percorre uma trajetória vertical até atingir o fundo do módulo. A cada pulso, cuja duração geralmente é de poucos minutos, um volume de efluente é lançado sobre a superfície do filtro e em seguida é drenado, permitindo que o oxigênio atmosférico penetre no meio filtrante, criando condições aeróbias (DECEZARO *et al.*, 2018).

Unidades de *wetlands* construídos verticais com o fundo saturado (WCFV-FS) apresentam-se com grande potencialidade de manutenção do nível de tratamento secundário avançado, promovendo ainda uma remoção significativa do nitrogênio total presente no esgoto afluente devido à existência de uma fração do perfil vertical do maciço filtrante insaturado – operando como o convencional WCFV, seguido de uma porção saturada, devido ao ajuste de um anteparo hidráulico que permite a manutenção da saturação líquida no interior do módulo *wetland*, conforme apresentado no esquema da figura 7.

Figura 7. Esquema representativo de um *wetland* construído de fluxo vertical de fundo saturado – WCFV-FS.



Fonte: (SEZERINO; PELISSARI, 2021)

São criadas condições aeróbias nas camadas mais superficiais e condições anóxicas no fundo, facilitando o estabelecimento de comunidades bacterianas ativas na oxidação da matéria orgânica carbonácea, na nitrificação do nitrogênio amoniacal, bem como na redução do nitrato formado por meio da desnitrificação. O nível de água permanece abaixo do meio suporte impossibilitando o contato com animais e pessoas, além de evitar a proliferação de insetos e o mau cheiro (SEZERINO; PELISSARI, 2021).

Segundo Almuktar *et al.* (2018), o WC não é capaz de realizar o tratamento biológico por completo, mais especificamente na remoção da matéria orgânica e sólidos suspensos, principalmente no sistema de fluxo vertical. Isso ocorre pois com o passar do tempo o acúmulo de macrófitas biodegradadas, poluentes e partículas retidas no sistema diminuem o volume de poros e reduz a condutividade hidráulica e permeabilidade, impedindo o fluxo de oxigênio, deixando o solo em condições anaeróbias, o que afeta muito a qualidade e eficiência do

tratamento, e, posteriormente, o que está retido vai sendo liberado e lançado sem nenhum tipo de tratamento.

Para tratamento de contaminantes emergentes com destaque para os medicamentos presentes em águas residuais, WCFV (*wetland* construído de fluxo vertical), é realmente um novo campo de aplicação e neste cenário é de suma importância estudos para avaliar a eficiência destes processos e consequentemente contribuir para o tratamento de águas contaminadas por compostos persistentes.

Neste contexto, de Oliveira *et al.* (2020) sugerem o uso de WCs combinado com POAs. O tratamento com UV é sem dúvida essencial quando se trata de desinfecção; o mesmo mostrou-se eficaz na remoção de ecotoxicidade, bem como citotoxicidade, genotoxicidade e mutagenicidade (MOREIRA; DIAS, 2020). Desta forma, o tratamento fotolítico apresenta um forte potencial para a degradação de poluentes orgânicos (CHEN *et al.*, 2020).

Alguns pesquisadores combinaram o WC com diferentes métodos de tratamento, como destilação de membrana, processos oxidativos avançados (POAs) como, ozonização, foto-Fenton entre outros e alcançaram eficiência de remoção superior a 90% para CEs. Em 2019, LANCHEROS e colaboradores usaram um sistema acoplado entre *wetlands* construídos de fluxo subsuperficial horizontal (HSSFWC) e ozonização para tratar ibuprofeno e naproxeno de águas residuárias domésticas. Os autores usaram a macrófita *Cyperus ligularis* e analisaram a remoção de CEs selecionados em diferentes doses de ozônio, ou seja, 10, 15 e 21 mg L⁻¹. O sistema acoplado CW + POAs obteve ótima performance removendo mais de 97% dos contaminantes.

4.8. Processos Oxidativos avançados (POAs)

Processos Oxidativos Avançados (POAs) são alternativas viáveis para o tratamento de efluentes (OLLER; MALATO, 2021) e sua combinação com métodos tradicionais vem sendo investigada para encontrar o melhor sistema de tratamento de acordo com o efluente estudado, visando reduzir os custos operacionais, pois não é necessário a remoção total dos compostos por POAs, sendo que o principal foco é aumentar a biodegradabilidade e reduzir a toxicidade.

Os POAs podem ser amplamente descritos como métodos de oxirredução baseados na formação de espécies altamente reativas, levando a destruição dos poluentes alvos (GARRIDO-CARDENAS *et al.*, 2019). Eles têm sido tradicionalmente definidos como baseados na formação de radicais hidroxila (OH•) e o mesmo deve se encontrar em concentrações fixas relativamente altas a fim de afetar os contaminantes orgânicos dissolvidos e/ou dispersos com alta eficiência (LEGRINI *et al.*, 1993).

Poluentes orgânicos + OH• → Produtos degradados

As reações que podem ocorrer entre OH• com os compostos orgânicos, são: (a) abstração de hidrogênio para produzir um radical orgânico, Equação 1; (b) adição do OH• em duplas ligações e anéis aromáticos, Equação 2; (c) transferência de elétrons, Equação 3 (KANAKARAJU *et al.*, 2018; LEGRINI *et al.*, 1993; MACHULEK *et al.*, 2013; POYATOS *et al.*, 2010)



Os radicais hidroxila podem oxidar praticamente todas as substâncias orgânicas, gerando compostos com baixa toxicidade ou até mesmo mineralizando completamente transformando o composto orgânico em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (GOGATE; PANDIT, 2004; LEGRINI *et al.*, 1993; MACHULEK *et al.*, 2013; POYATOS *et al.*, 2010).

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Quando utilizado em conjunto com agentes catalíticos (compostos de ferro, luz UV, semicondutores, etc.) pode ser convertido em radicais hidroxila (OH•) com reatividade inferior apenas ao flúor (MATTOS *et al.*, 2003). A tabela 3 mostra o potencial de redução dos mais importantes agentes oxidantes utilizados.

Tabela 3 - Potencial padrão de redução de espécies oxidantes selecionadas.

Espécies	E⁰ (V, 25 °C)*
Flúor (F ₂)	2,87
Radical Hidroxila (OH•)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical Hidroperoxila (HO ₂ •)	1,70
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1,68
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,57
Cloro (Cl ₂)	1,36

Bromo (Br ₂)	1,09
Iodo (I ₂)	0,54

*Potencial refere-se ao eletrodo de hidrogênio padrão. (LOURES *et al.*, 2013; ROCHA-FILHO; FAUSTO, 2018).

As principais vantagens destes processos em relação aos outros processos de remediação são: a capacidade de mineralização do poluente e não somente a transferência de fase; a grande capacidade de oxidação de compostos recalcitrantes e não biodegradáveis; a possibilidade de uso combinado com outros processos de tratamento (pré ou pós tratamento); alta velocidade de reação, normalmente em minutos; a melhora das propriedades físico-químicas e organolépticas da água e a possibilidade de remediação *in situ* (MACHULEK *et al.*, 2013; POYATOS *et al.*, 2010).

A utilização de POAs é recomendada para tratamento de efluentes com altas concentrações de poluentes emergentes, incluindo os fármacos (IOANNOU *et al.*, 2011; MÉNDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2010).

4.9. Luz e radiação ultravioleta

A maior fonte de radiação ultravioleta é o sol, mas também pode ser produzida por lâmpadas fluorescentes e de descarga de mercúrio, além de lasers.

A radiação ultravioleta (UV) pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de 10 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios-X e a luz visível, que pode ser subdividida em uma série de faixas recomendadas pelo padrão ISO-21348 (AMARO-ORTIZ *et al.*, 2014; SOBOTKA, 1993).

- UV-A (315 a 400 nm): com energia de fóton 3,10–3,94 eV, é a menos perigosa, devido à baixa energia. É a faixa utilizada para causar fluorescência em materiais sendo muito utilizado em fototerapia e câmaras de bronzeamento. A chamada “luz negra” encontra-se nesta faixa.
- UV-B (280 a 315 nm): com energia de fóton 3,94–4,43, é a mais destrutiva forma da luz UV, porque tem energia o suficiente para gerar danos em tecidos biológicos e em quantidade mínima para não ser completamente absorvido na atmosfera. A UV-B é conhecida como causadora do câncer de pele.
- UV-C (100 a 280 nm): com energia de fóton 4,43 – 12,4 eV, é a faixa aplicada como germicida. Os fótons de luz nesta faixa têm tanta energia, que a mesma é completamente

absorvida no ar em poucas centenas de metros. Ao colidir com o oxigênio a troca energética causa a formação de ozônio.

A radiação UV também pode ser usada como um modo complementar da degradação dos compostos orgânicos com sistemas oxidativos avançados. Alguns autores citam a fotólise direta de compostos orgânicos usando somente radiação UV (BELTRÁN *et al.*, 1997; GOI; TRAPIDO, 2002)

4.10. Lâmpadas UV

4.10.1. Lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade de radiação

As lâmpadas de baixa pressão emitem de 80 a 90% da energia no comprimento de onda de 253,4 nm, podendo ser consideradas monocromáticas. A energia emitida neste comprimento de onda, representa de 30 a 50% da potência nominal da lâmpada, sendo o restante dissipado na forma de calor. Há no mercado lâmpadas com potências variando de 4 a 60 W. A mistura de vapor mercúrio-argônio encontra-se a uma pressão de 0,007 mmHg em seu interior e sua temperatura ótima de trabalho é de 40°C (BARROSO, 2009; KRÖNAUER *et al.*, 2001).

4.10.2. Lâmpadas de baixa pressão e alta intensidade de radiação

Basicamente, são lâmpadas muito semelhantes as descritas anteriormente, à exceção da mistura mercúrio-índio que substitui o mercúrio-argônio do caso anterior. Sua capacidade de emitir radiação UV a 254 nm é de 2 a 4 vezes superior à das lâmpadas convencionais de baixa pressão. A pressão no interior das lâmpadas dessa natureza pode ser de 0,001 a 0,01 mmHg. Esse tipo de lâmpada é mais eficiente e mais resistente do que as lâmpadas da baixa pressão e baixa intensidade, em função da mistura mercúrio-índio manter um nível constante de átomos de mercúrio na forma de vapor (BARROSO, 2009; KRÖNAUER *et al.*, 2001).

4.10.3. Lâmpadas de média pressão e alta intensidade de radiação

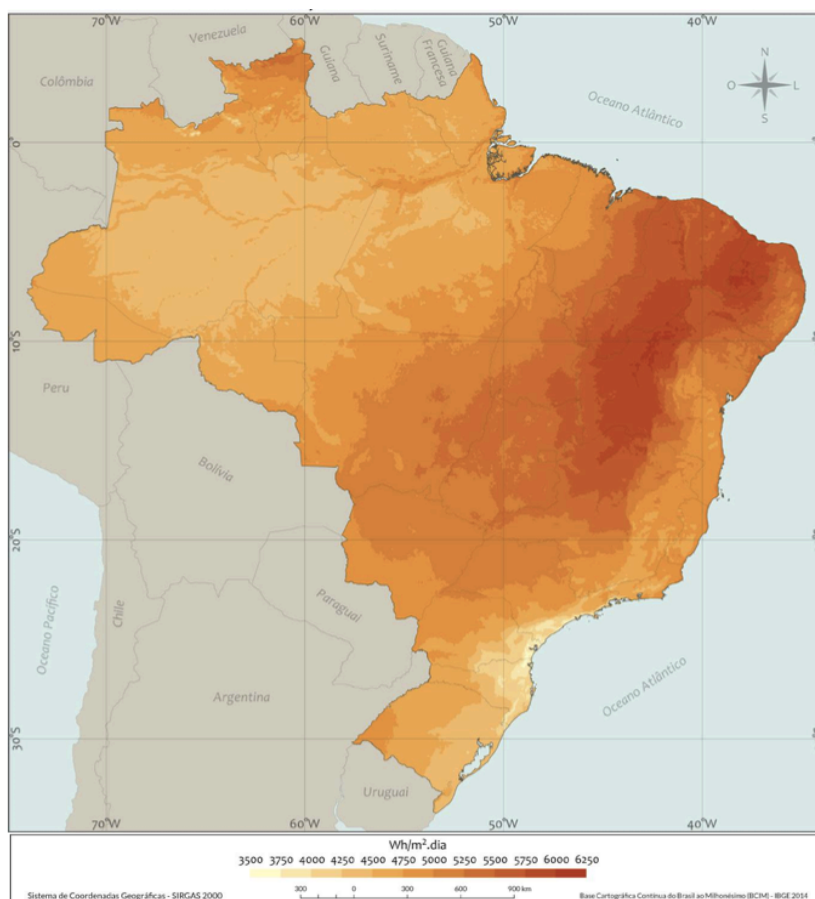
Este tipo de lâmpada opera sob pressões entre 100 e 10000 mmHg, próximas da pressão atmosférica, dentro de uma faixa de temperatura ideal de 600 a 800 °C. Sob tais condições, praticamente todo o mercúrio existente em seu interior é vaporizado. As lâmpadas de média pressão e alta intensidade são policromáticas, emitindo radiações com comprimento de ondas de 180 a 1370 nm. A potência nominal varia de 0,7 a 5 kW. Estas lâmpadas geram quantidade

de UV de 50 a 100 vezes superiores às geradas pelas lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade (BARROSO, 2009; KRÖNAUER *et al.*, 2001).

4.11. Radiação Solar

Grande parte do Brasil está localizada na região intertropical possuindo um potencial para aproveitamento de energia solar durante todo o ano. A figura 8 mostra a média anual do total diário de irradiação solar global incidente no território brasileiro. A média anual de irradiação global apresenta boa uniformidade, com médias anuais relativamente altas em todo o país (INPE, 2017).

Figura 8. Mapa das médias anuais da irradiação global



O uso de irradiação solar no tratamento de águas residuárias é particularmente vantajoso pela redução de gastos energéticos, especialmente em países tropicais como o Brasil, onde se tem incidência solar abundante (NOGUEIRA, TROVÓ & MODE, 2002).

A capacidade de tratamento utilizando energia solar em países em desenvolvimento com climas ensolarados facilita o acesso ao esgoto tratado para uma população que não tem acesso aos sistemas de tratamento de água e esgoto.

4.12. UV/H₂O₂

A combinação entre peróxido de hidrogênio e irradiação ultravioleta (H₂O₂/UV) é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente, devido à maior produção de radicais hidroxila (LEGRINI *et al.*, 1993). O mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de peróxido de hidrogênio com radiação UV é a quebra da molécula em dois radicais hidroxila (OH•), ou seja, para cada molécula de H₂O₂ dois radicais são formados (Equação 4) (GLIGOROVSKI *et al.*, 2015; LEGRINI *et al.*, 1993).

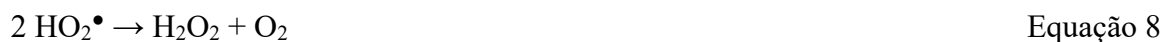


A estabilidade do H₂O₂ varia em função do pH e da temperatura. Em altas temperaturas e em meio alcalino há o favorecimento da sua decomposição, porém o processo H₂O₂/UV não é dependente do pH (GLIGOROVSKI *et al.*, 2015; LEGRINI *et al.*, 1993).

Em excesso de peróxido de hidrogênio e com altas concentrações de OH•, acontecem reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação. As equações 5 e 6 consomem OH• e diminuem a probabilidade de oxidação, e portanto, deve-se determinar em cada caso a melhor quantidade de H₂O₂ para evitar um excesso que poderia retardar o processo de degradação. Além disso, a forma de adição do H₂O₂ no sistema de forma periódica pode aumentar a eficiência de degradação, em consequência a diminuição das reações competitivas (CAVALCANTE *et al.*, 2013).



Apesar das Equações 7 e 8 levarem a produção de radicais OH• e H₂O₂ respectivamente, a cinética é mais lenta do que as reações que consomem os radicais hidroxila (GLIGOROVSKI *et al.*, 2015).



4.13. Processo Fenton

O método de degradação de contaminantes chamado Fenton é uma oxidação baseada na reação de Fenton (peróxido de hidrogênio e sal de ferro) (FENTON, 1894). O processo Fenton

baseia-se na geração de radicais hidroxila a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}), em condições ácidas (Equação 9).



O radical hidroxila, produto desta reação, é uma espécie oxidante capaz de degradar contaminantes orgânicos presentes em águas residuais (AMETA *et al.*, 2018; ARAMYAN, 2017; CAI *et al.*, 2021). Íons férricos (Fe^{3+}) também podem reagir com H_2O_2 , regenerando íons ferrosos (Fe^{2+}) e assim suportando o processo Fenton (Equações 10 a 12).

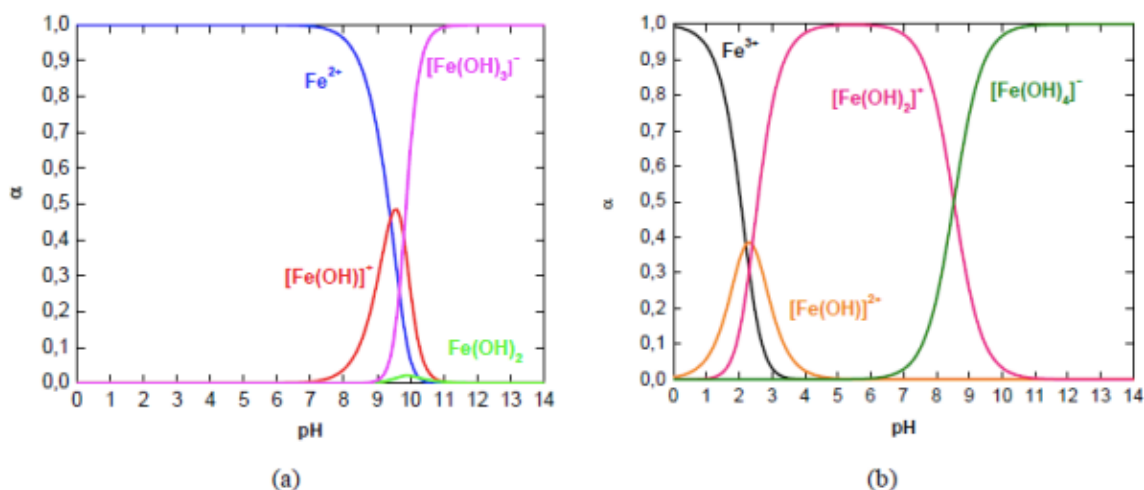


O peróxido de hidrogênio também pode reagir com os radicais hidroxila, atuando como iniciador e também como um sequestrador, como mostra a equação 13 (BAUTISTA *et al.*, 2008; BIGDA, 1995; GONG *et al.*, 2017).



Em valores de pH abaixo de 2, a espécie de Fe(III) com a maior fração molar é $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, enquanto que abaixo de pH 8 a espécie predominante de Fe(II) é da $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (Fig. 9). Com o aumento do pH, espécies mais hidroxiladas tanto de Fe(II) como de Fe(III) são formadas, como $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ (SILVA, 2017).

Figura 9. Distribuição das espécies de (a) Fe(II) e (b) Fe(III) em água em função do pH.



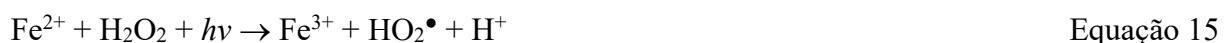
Fonte: (adaptado de SILVA, 2017)

4.14. Processo foto-Fenton

A reação de foto-Fenton é baseada na decomposição de H_2O_2 catalisada por complexos de ferro e a luz ultravioleta ativa a produção de $\text{OH}\cdot$ e aumenta a eficiência de degradação principalmente devido à regeneração contínua de íons ferrosos (NOGUEIRA *et al.*, 2017).

A combinação de peróxido de hidrogênio e radiação UV com um íon Fe^{2+} ou Fe^{3+} produz mais radicais hidroxila, possibilitando o aumento da taxa de degradação de poluentes orgânicos. Este processo é conhecido como foto-Fenton (GOU *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2018).

Nesta reação ocorre regeneração dos íons ferrosos por foto-redução de íons férricos (Equações 14 e 15). Os íons ferrosos recém-gerados reagem novamente com H_2O_2 gerando $\text{OH}\cdot$ e íon férrico, e desta forma, o ciclo continua. Isto implica em maior eficiência da reação foto-Fenton comparado com as reações Fenton (MALAKOOTIAN *et al.*, 2016; ROMERO *et al.*, 2016).



A reação foto-Fenton é atrativa, pois pode ser conduzida por luz solar ($\lambda < 580 \text{ nm}$). A reação de Fenton e foto-Fenton tem maior eficiência em valores de pH em torno de 3-4 (ótimo de 2,8). Em pH superior começa ocorrer a precipitação de íons ferro. A adição de agentes quelantes tem se mostrado útil, impedindo a precipitação do ferro, e aumentando a eficiência do processo foto-Fenton em pH próximo do neutro (NADDAFI *et al.*, 2021).

Avanços importantes foram feitos para os processos foto-Fenton homogêneos na obtenção de altas taxas de remoção de micropoluentes em tempos mais curtos. Embora uma grande quantidade de novos conhecimentos tenham sido criadas, mais pesquisas ainda devem se concentrar em alternativas relacionadas ao aumento de escala, novos fotorreatores, encontrar agentes complexos naturais para o ferro e correlacionar subprodutos de transformação com toxicidade e outras avaliações de risco (OLLER; MALATO, 2021).

4.15. Agentes quelantes do ferro

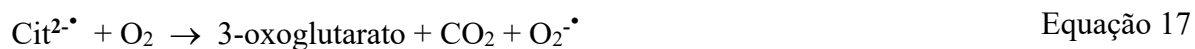
A adição de quelatos de ferro em matrizes residuais aquosas selecionados na presença de radiação UV-visível e peróxido de hidrogênio permite a extensão dos processos foto-Fenton para pH próximo do neutro.

Para um ligante ser adequado para aplicação em processo do tipo foto-Fenton ele deve ser capaz de (i) Absorver consideravelmente a radiação UV-visível (ii) complexar fortemente com íons Fe(III) de tal forma que espécies formadas para evitam a precipitação de Fe(III) na forma de hidróxido; (iii) que quando irradiado, deve ser capaz de fotolisar e gerar íons Fe(II).

A possibilidade de utilização de Citrato de Ferro (III) (FeCit) em reações foto-Fenton para tratamento de efluentes foi apontada por Zepp e colaboradores (ZEPP *et al.*, 1992).

Trovó e Nogueira (2011) obtiveram degradação total de diclofenaco e 77% de remoção de COT após 45 e 150 minutos, respectivamente, em pH 7 na presença de FeCit.

A fotólise do FeCit (Eq. 16 a 20) em solução ácida gera CO₂ e íons Fe²⁺ livres, que reagem com o H₂O₂ dando continuidade à reação de Fenton. A fotólise das espécies Fe(OH)(Cit)- e FeCit pode produzir oxidantes mais eficientemente do que FeOH²⁺ (GUO *et al.*, 2011).



O ácido cítrico (CA): CA (C₆H₈O₇, 2 – hidróxi – 1,2,3 – ácido propano tricarbóxico), é um ácido orgânico amplamente utilizado nas indústrias farmacêutica e alimentícia. Tanto o ferro quanto o ácido cítrico são onipresentes e estão presentes em águas naturais. Compostos de Fe(III)-citrato podem facilmente gerar Fe(II) e espécies reativas de oxigênio como, OH•, HO₂• / O₂• – e H₂O₂. O radical hidroxila fotoinduzido (OH•) é responsável pela eliminação de substratos orgânicos de fontes antropogênicas ou naturais.

Há um grande número de trabalhos que utilizaram ácido cítrico ou citrato de sódio nos processos foto-Fenton (CLARA *et al.*, 2021; GOMES JÚNIOR *et al.*, 2020; O'DOWD; PILLAI, 2020; SANABRIA *et al.*, 2021; SHARMA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2021). A fotodegradação da atrazina usando Fe³⁺ e citrato em água foi estudada usando lâmpada de xenônio como fonte de radiação, em uma faixa de pH de 3,5-8,6. O estudo revelou que a alta concentração de citrato provoca um aumento da taxa de fotodegradação. Os complexos Fe³⁺-

citrato auxiliam na absorção da luz, passando pelo processo de oxidação fotolítica causando a redução de Fe(III) (OU *et al.*, 2008).

Em outro estudo (SILVA *et al.*, 2007), sobre a degradação com foto-Fenton solar do herbicida tebutiuron (HT) usando complexos Fe(III)-citrato em pH próximo do neutro, um grau mais alto de remoção de HT em pH 6,0 em comparação a Fe(III) em pH de 2,5. Observou-se também que quando o citrato foi adicionado em pH 2,5, foi alcançada uma remoção mais rápida do substrato. O aumento da reatividade como observado nesta reação após a adição de citrato pode ser atribuído a capacidade do citrato de Fe(III) de absorver em uma ampla faixa de pH.

O processo leva a um ataque de radicais hidroxila em complexos de ferro, resultando na quebra de complexos que causa a liberação de ferro em solução. Quando o ferro é liberado em solução, ele forma precipitados, o que impede a penetração da luz UV, reduzindo assim a atividade catalítica.

4.16. Ozonização (O₃) e O₃/H₂O₂

O ozônio tem sido estudado há muitos anos e sua utilização tem sido citada em um número cada vez maior de trabalhos relacionados a remoção de uma grande variedade de poluentes (FARZANEH *et al.*, 2020).

É um dos oxidantes mais eficientes (2,07 V) podendo degradar poluentes orgânicos usando dois mecanismos: (1) ataque eletrofílico direto pelo ozônio molecular; (2) ataque indireto por radicais OH• produzidos pelo processo de decomposição do ozônio, embora na prática haja contribuição dos dois mecanismos (REKHATE; SRIVASTAVA, 2020).

A reação indireta (via radical hidroxila) não é seletiva, sendo capaz de promover um ataque a compostos orgânicos mais rápido que conhecidos agentes oxidantes, como o H₂O₂ e o próprio O₃ (BOGUNOVIC' *et al.*, 2021; MIKLOS *et al.*, 2018).

A estabilidade do ozônio depende de diversos fatores, dentre eles, o pH merece especial atenção, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio, como mostrado nas equações 21 e 22 (MEHRJOUEI *et al.*, 2015).



A integração entre a ozonização e outros POAs ou a tratamentos biológicos são sugeridos para melhorar o nível de mineralização das águas residuárias tratadas. Adicionando

peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em um tratamento de água e efluentes à base de ozônio, a geração de $OH\cdot$ é significativamente aumentada (LASHUK; YARGEAU, 2021). Essa adição acelera a decomposição do ozônio através de reações iniciadas com o ânion hidroperóxido HO_2^- . Além disso, limita a dose de ozônio necessária no processo (SILVA *et al.*, 2018; GRANZOTO *et al.*, 2021).

O processo O_3/H_2O_2 é um dos mais investigados para o tratamento de efluentes. O ozônio sofre decomposição muito rapidamente na presença de peróxido de hidrogênio, e os contaminantes orgânicos podem ser degradados, via radicais hidroxila, de forma mais eficaz (equação 23)(IKEHATA; LI, 2018; LITTER, 2005)



Várias substâncias podem parar as reações indiretas do ozônio, como os íons carbonato CO_3^{2-} , bicarbonato HCO_3^- , terc-butanol, p-clorobenzoato e substâncias húmicas. Estes compostos são conhecidos como inibidores da decomposição do ozônio atuando como sequestradores de radicais hidroxila. Além disso, uma alta concentração de peróxido de hidrogênio também pode funcionar como inibidor da decomposição do ozônio (AUGUGLIARO *et al.*, 2006; MANSAS *et al.*, 2020).

4.17. Ecotoxicidade

As comunidades aquáticas vivem expostas a uma série de contaminantes provenientes da poluição causada pelos despejos domésticos, agrícolas e industriais (CARVALHO *et al.*, 2017).

Muitos efluentes são extremamente complexos sobre a ótica físico-química, sendo fontes de uma variedade de poluentes para os ambientes aquáticos (COSTAN *et al.*, 1993). Os esgotos domésticos, por exemplo, além dos parâmetros característicos normalmente avaliados, podem conter uma diversidade de outros poluentes que, por sua vez, podem apresentar-se em quantidades traços, que são de onerosa identificação e quantificação (Princípios Básicos do tratamento de esgotos VON SPERLING, 2016).






Desta forma, considerando os diversos contaminantes nas mais variadas concentrações, seria analítica e economicamente inviável detectar, identificar e quantificar todas as substâncias presentes, mesmo que fossem estabelecidos padrões de emissão para cada uma delas. Além disto, deve-se salientar que apenas a identificação e quantificação dos possíveis poluentes não seria suficiente para inferir os efeitos destes a biota. Tendo em vista que a atividade biológica

de uma substância pode estar associada à sua interação com os demais componentes do efluente (CASTRO *et al.*, 2019; SOBRERO; RONCO, 2004).

Se, por sua vez, as análises físico-químicas detectam e quantificam as concentrações dos compostos tóxicos, as análises ecotoxicológicas possibilitam a avaliação dos efeitos destas substâncias nos sistemas biológicos, desta forma, ambos os ensaios se complementam (COSTA *et al.*, 2008). É importante avaliar os efeitos tóxicos dos poluentes nos organismos dos mais variados níveis tróficos, propiciando uma melhor compreensão dos impactos causados aos ecossistemas analisados (CARVALHO *et al.*, 2017).

Os ensaios de toxicidade aguda são utilizados como ferramentas para estudar como os contaminantes interagem com os organismos de diferentes ecossistemas, em curtos períodos de exposição (0 a 96 horas) e altas concentrações dos contaminantes apresentando as respostas mais severas e rápidas dos organismos a determinado estímulo (BOIANI *et al.*, 2019; DI GIULIO e NEWMAN, 2012). De acordo os resultados de Unidade Tóxica (UT), que pode ser calculado através da fórmula $UT=(1/CL_{50})*100$, os compostos podem ser classificados de acordo com (PERSOONE *et al.*, 2003), tabela 4.

Tabela 4- Sistema de classificação toxicidade no meio aquático

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

Fonte: (adaptado de PERSOONE *et al.*, 2003)

Os resultados dos ensaios de toxicidade normalmente são expressos em: Concentração Letal (CL); Concentração Efetiva (CE); Concentração de Inibição (CI); Concentração de Efeito Não Observado (CENO) e Concentração de Efeito Observado (CEO).

Usualmente, os resultados de CL costumam ser apresentados em função da concentração do agente tóxico que causa 50% de mortalidade nos organismos. Por sua vez, os resultados da CE também podem ser apresentados em função dose efetiva ou concentração que causa efeitos em 50% dos organismos testados, como por exemplo imobilidade. Geralmente utilizam-se a CL_{50} e CE_{50} para avaliações de efeito agudo, CENO e CEO para a análise de

efeitos crônicos e a CI para ambos os ensaios (BOIANI *et al.*, 2019). A tabela 5 apresenta uma breve definição dos termos citados.

Tabela 5- Definições de termos utilizados em estudos de toxicidade.

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

Fonte: (adaptado de COSTA *et al.*, 2008)

No Brasil, os ensaios toxicológicos tiveram início em 1971, utilizando a tilápia para avaliar um efluente industrial da região de Rio Atibaia, no estado de São Paulo (FESB-CETESB, 1971). No ano 2000, os efluentes provenientes de dezoito ETES em Sidney, na Austrália, foram avaliados quanto a toxicidade utilizando os organismos: alga *Selenastrum capricornutum* e o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* (BAILEY *et al.*, 2000).

Um número crescente de estudos relaciona a exposição a antidepressivos a alterações comportamentais em peixes, incluindo mudanças na taxa de alimentação, sucesso de acasalamento, cuidado parental, evitação de predadores, agressão, interação social reduzida, eficiência de forragear, dispersão e migração. Essas interações ecológicas interrompidas podem afetar a estrutura e as funções da cadeia alimentar do ecossistema (BRODIN *et al.*, 2014).

(KELLNER *et al.*, 2016) mostraram em experimentos de laboratório que o peixe-espinho de três espinhas exposto ao antidepressivo citalopram aumentou sua atividade locomotora e diminuiu a permanência no fundo. Os peixes ficaram mais ousados e menos sensíveis ao estresse, o que os tornaram mais vulneráveis aos predadores.

Os anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs), como o diclofenaco e o cetoprofeno são amplamente utilizados em todo o mundo (PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019; STARLING *et al.*, 2019). Consequentemente, diclofenaco e cetoprofeno foram encontrados em superfícies água em concentrações de 1,2 e 0,065 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (CLEUVERS, 2004; DINIZ *et al.*, 2015; JUNG COLLARD *et al.*, 2013; PÉREZ-ESTRADA *et al.*, 2005). Ambas as drogas podem causar toxicidade aguda e crônica aos organismos aquáticos. Danos às células hepáticas e renais foram observados em peixes expostos a 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de diclofenaco (ZIYLAN; INCE, 2011). A toxicidade crônica do ácido mefenâmico foi detectada em *Daphnia magna* exposta a concentrações de 1,0 e 0,25 mg L^{-1} (JUNG COLLARD *et al.*, 2013).

Frequentemente, a oxidação parcial de compostos orgânicos após POA pode gerar subprodutos de reação ainda mais tóxicos do que os compostos iniciais. Por esta razão, é essencial monitorar o processo não apenas através de parâmetros químicos, mas também através de bioensaios de toxicidade (MICHELETTO *et al.*, 2020).

4.17.1. Bioindicadores

Para que os princípios dos ensaios toxicológicos sejam aplicados é necessária a seleção de um organismo-teste ou bioindicador. Para nortear tal escolha, alguns critérios devem ser considerados, tais como: disponibilidade e abundância do organismo no ambiente, predisposição para o cultivo em laboratório, informações quanto a biologia da espécie, complexidade e custos da metodologia a ser empregada (FUNCK-BRENTANO *et al.*, 2006)

Características como a uniformidade e estabilidade genética das populações, representatividade no nível trófico e importância comercial são condicionantes que também devem ser consideradas na escolha dos bioindicadores (APHA/AWWA/WEF, 2012).

Deve-se salientar que a avaliação de apenas uma única resposta biológica pode ser insuficiente para inferir os danos aos organismos vivos de determinado ambiente contaminado, desta forma, para que os ensaios ecotoxicológicos se assemelhem com os ecossistemas existentes, recomenda-se a utilização de diversos bioindicadores, de vários níveis tróficos (ZORITA *et al.*, 2008).

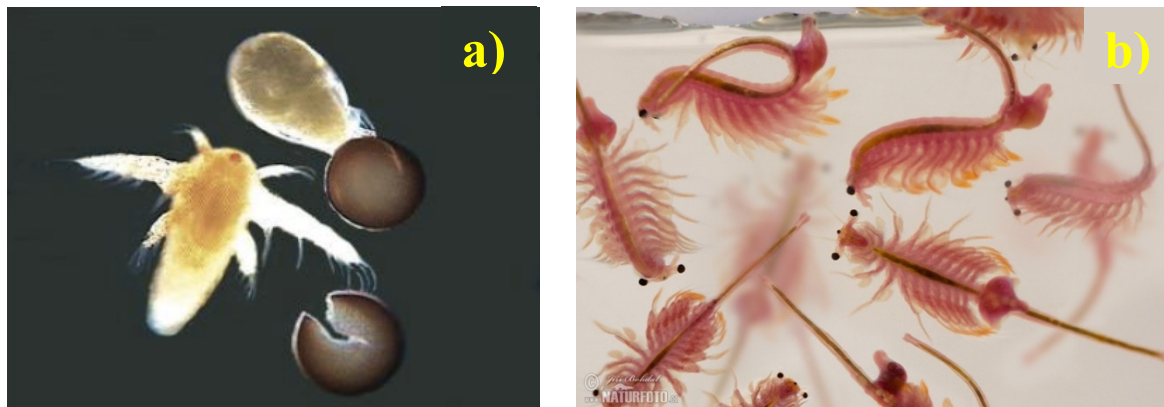
4.17.1.1. *Artemia* sp.

A *Artemia* sp. é um invertebrado pertencente aos ecossistemas marinhos, adaptado a variações sazonais de salinidades, podendo suportar valores de salinidade de 3,5‰ até 70 ‰. Seus ovos, quando não eclodidos e metabolicamente ativos, podem ser conservados por longos

períodos. Este bioindicador é de fácil manuseio e bem adaptável as condições dos ensaios podendo ser utilizado em ensaios de curto prazo, como até 24 horas de duração, e ensaios de longo prazo, com até 14 dias de duração (LIBRALATO *et al.*, 2016).

A figura 12 mostra os cistos e os indivíduos de *Artemia* sp. recém eclodidos e na fase adulta.

Figura 10. (a) náuplio recentemente eclodido de *Artemia* sp. (b) *Artemia* sp. na fase adulta.



Fonte: (adaptado de BOHDAL, 2010; MAYORGA *et al.*, 2010)

Os ensaios com *Artemia* sp. são de baixo custo e necessitam de pequenas quantidades de amostras, viabilizando a sua aplicação. Este organismo tem sido amplamente utilizado em estudos ecotoxicológicos há mais de 40 anos, em virtude a baixa complexidade do método analítico e alta disponibilidade do bioindicador, uma vez que a *Artemia* sp. é comumente empregada na alimentação de peixes e outros crustáceos. Deste modo, seus ovos podem ser adquiridos em lojas de produtos para aquarismo (PÉREZ; LAZO, 2010).

Um estudo realizado por LU e colaboradores em 2012, utilizou *Artemia* sp. para avaliar a qualidade da água na seção de Hangzhou do Grande Canal de Beijing-Hangzhou. Os organismos testados foram expostos por 24 horas em amostras de água coletadas no canal. Os resultados obtidos evidenciaram mortalidades de 11%, 26,7%, 31,7%, 28% e 4% para as amostras coletadas na Ponte Tangxi, Ponte Yi, Ponte Gongchen, Ponte Maiyu e Ponte Gujia, respectivamente.

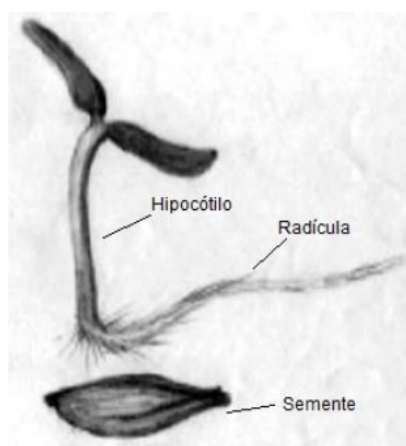
A toxicidade de fármacos comerciais e derivados de Ferroceno foi avaliado nas concentrações de 0 µm a 300 µm utilizando a *Artemia* sp. Os resultados atestaram alta letalidade para o TMH-Ferroceno e ausência de letalidade para as amostras com os fármacos comerciais avaliados (VITORINO *et al.*, 2015).

4.17.1.2. *Lactuca sativa*

A alface (*Lactuca sativa* L.) é considerada o vegetal mais importante do grupo das hortaliças folhosas. Além de sua importância econômica, a alface é frequentemente utilizada em bioensaios ambientais. As razões para o uso da alface como bioensaio são a alta sensibilidade, germinação rápida, germinação uniforme, baixo custo associado, não necessita de equipamentos sofisticados e alta disponibilidade. Além disso, os dados obtidos com a aplicação deste ensaio são amplamente representativos do efeito em sementes ou plântulas em geral (MARCU *et al.*, 2013).

As metodologias analíticas que utilizam este bioindicador examinam os efeitos sobre a germinação de sementes e crescimento radicular. De acordo com KUMMEROVÁ; KMENTOVÁ, 2004 esta metodologia tem sido empregada em função de sua agilidade, simplicidade, fácil reprodutibilidade em laboratório e custo reduzido. A semente de *Lactuca sativa* e um exemplar em fase vegetativa são apresentados na figura 13.

Figura 11. Fase vegetativa da semente de *Lactuca sativa*.



Fonte: (adaptado de SOBRERO; RONCO, 2004)

Pesquisadores relatam que a *Lactuca sativa* é um organismo sensível a presença de metais e outros compostos geralmente presentes em efluentes de origem petroquímica (SÁNCHEZ-MEZA *et al.*, 2007). Os efeitos toxicológicos em sementes são avaliados em função da inibição da germinação e alongamento das raízes (SOBRERO; RONCO, 2004).

Salienta-se que apesar do bioindicador não ser uma espécie representativa dos ecossistemas aquáticos, os resultados obtidos em ensaios ecotoxicológicos podem apresentar evidências a respeito dos possíveis efeitos dos contaminantes nas formações vegetais adjacentes aos cursos hídricos poluídos, sendo também um indicador relevante do ponto de vista hortícola (PINTO *et al.*, 2014).

Segundo Bagur-González, ao se observar uma redução de 50% nas variáveis analisadas em função ao controle negativo, considera-se a substância como tóxica. Tal critério estabeleceu a escala de toxicidade apresentada na tabela 6.

Tabela 6- Intervalos de toxicidade.

Inibição de Germinação (GI) e alongamento das raízes (%)	Classificação de toxicidade
0 a 25	Leve
25 a 50	Moderado
50 a 75	Tóxico
75 a 100	Altamente tóxico

Fonte: (adaptado de BAGUR-GONZÁLEZ *et al.*, 2011)

Vários estudos em diversas áreas vêm utilizando os ensaios de toxicidade com o bioindicador *Lactuca sativa*. Em 2014, Pinto e colaboradores utilizaram *Lactuca sativa* para avaliar a toxicidade do efluente gerado após tratamento com o processo TiO₂/UV para degradação de Diclofenaco. Os resultados obtidos indicaram ausência de toxicidade nas amostras tratadas via fotocatalise e fotólise, indicando altos índices de germinação nos organismos testados.

Outro estudo envolvendo degradação em efluente têxtil por processo foto-Fenton utilizando luz solar indicou que a solução tratada não causou toxicidade significativa para *Lactuca sativa* (SANTANA *et al.*, 2021)

4.18. Planejamento Estatístico de experimentos (DoE)

A pesquisa na área científica tem levado a significativos avanços tecnológicos e, com isso, tem gerado um alto volume de dados. Para análises adequadas destes dados é indispensável a utilização de ferramentas estatísticas (LEITE FILHA *et al.*, 2021).

Delineamentos experimentais (DoE) são abordagens modernas, que vem sendo amplamente utilizados em diversas aplicações permitindo também a modelagem do processo (COUTINHO *et al.*, 2022; DÍEZ *et al.*, 2018; GALLARDO *et al.*, 2022; MORSHED *et al.*, 2020; SCHENONE *et al.*, 2015; TORRADES; GARCÍA-MONTAÑO, 2014).

O planejamento de experimentos foi desenvolvido por Sir Ronald Fisher, na Inglaterra a partir de 1920. Seus experimentos iniciais determinaram o efeito de vários fertilizantes em diferentes lotes de terra. A partir desses experimentos ele verificou que as 43 condições finais

não dependiam apenas do tipo de fertilizante, mas também de outros fatores como tipo de terra e a umidade (ANTONY, 2014).

É usado para identificar ou rastrear os fatores que afetam um processo ou produto e desenvolver modelos empíricos estatisticamente significativos baseados na metodologia de superfície de resposta, que consiste em métodos matemáticos e estatísticos para projetar experimentos, avaliar a influência e sinergismo das variáveis do processo (variáveis independentes) para uma determinada resposta (variável dependente) simultaneamente e prever a condição otimizada para alcançar o melhor resultado (LEARDI, 2009; MUNIYASAMY *et al.*, 2020), apresentando vantagens sobre as metodologias univariadas (GOMES *et al.*, 2020; GORBOUNOV *et al.*, 2022; MORSHED *et al.*, 2020).

As variáveis independentes são responsáveis por alterar a resposta de um sistema, por exemplo, temperatura, pH e concentração de reagentes. Essas variáveis são divididas em níveis, que são as condições de operação investigadas nos experimentos, ou seja, os valores de máximo, mínimo e valores intermediários que as variáveis atingem no planejamento (CHEN *et al.*, 2020; LEARDI, 2009; MITSIKA *et al.*, 2021). Em geral os níveis são codificados em -1, 0 e +1 para normalizar as variáveis a fim de evitar qualquer erro de interpretação dos resultados. Por fim, as respostas, ou variáveis dependentes, representam o que é monitorado no sistema, como por exemplo, a concentração de um determinado produto de degradação formado. Existem diversos tipos de planejamento com variadas funções e aplicações (ALVARENGA JUNIOR; LAJARIM CARNEIRO, 2019; LEITE FILHA *et al.*, 2021).

4.18.1. Planejamento Experimental Fatorial

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes, que também são chamadas de fatores. São extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. Esses desenhos experimentais fornecem grande eficiência para estudos de triagem ou ao avaliar um maior número de parâmetros (MOUSAVI *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2018).

Um experimento fatorial cujo planejamento consiste em todas as combinações possíveis dos fatores e níveis escolhidos é chamado de planejamento fatorial completo e este tipo de planejamento fornece a visão mais abrangente sobre o comportamento do sistema. Se todos os fatores k tiverem o mesmo número de níveis n , o número total de execuções será igual a n^k . Ao aumentar o número de fatores e níveis, o número de execuções experimentais cresce enormemente. (ALVARENGA JUNIOR; LAJARIM CARNEIRO, 2019; MUNIYASAMY *et al.*, 2020). O planejamento fatorial 2^k utiliza k fatores analisados em dois níveis. No caso de se

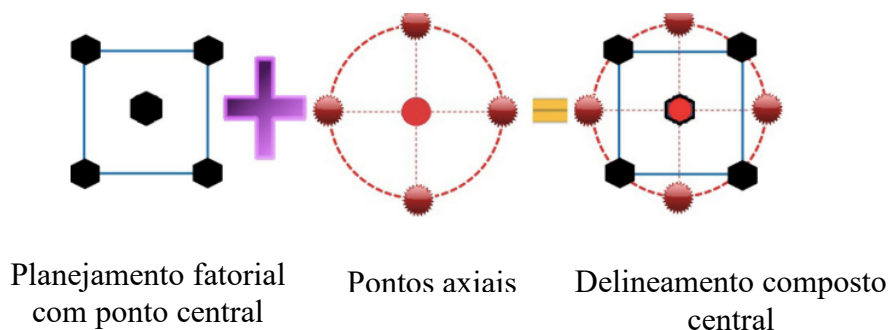
ter 4 variáveis, $2^4 = 16$, significando com isso que 16 experimentos devem ser realizados. Este tipo de planejamento é particularmente útil quando se tem muitas variáveis a se investigar. Esse procedimento fornece o menor número de experimentos com os quais k fatores podem ser estudados (GORBOUNOV *et al.*, 2022; LEARDI, 2009).

4.18.2. Delineamento Composto Central (DCC)

O delineamento composto central (DCC), é uma técnica de otimização amplamente utilizada, principalmente para os POAs, devido à vantagem de otimizar problemas multifatoriais com número ótimo de execuções experimentais (SIMÕES *et al.*, 2018). Esses métodos têm a limitação de aumentar consideravelmente o número de experimentos se vários fatores forem selecionados para a otimização do processo (MOUSAVI *et al.*, 2018). Assim, com múltiplos fatores essas técnicas não são apropriadas porque aumentam muito o custo, tempo e esforços físicos. Portanto, é necessária uma estratégia de planejamento simplificada que possa ser usada para superar esses problemas (GALLARDO *et al.*, 2022; MITSIKA *et al.*, 2021).

O DCC é um tipo especial de delineamento de superfície de resposta que pode se encaixar em um modelo quadrático completo, composto de um modelo fatorial incorporado com pontos centrais e um grupo de pontos axiais. Pode ser indicado como um cubo com cantos, o que representa o produto dos níveis inferior (-1) e superior (+1), uma estrela ou pontos axiais ao longo dos eixos ou fora do cubo e um ponto central na origem, conforme mostra a figura 10. (DAS; DEWANJEE, 2018).

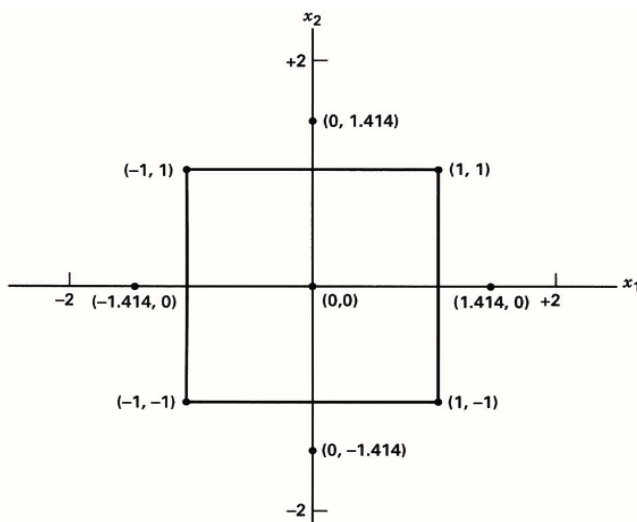
Figura 12. Representação gráfica do Delineamento Composto Central (DCC).



Fonte: (DAS; DEWANJEE, 2018)

Os delineamentos compostos centrais são planejamentos comuns geralmente usados na modelagem de superfície de resposta. Nesses tipos de planejamentos, os fatores assumem três ou cinco níveis distintos, mas nem todas as combinações desses valores aparecem no planejamento. A figura 11 mostra os pontos experimentais do DCC.

Figura 13. Pontos experimentais para o delineamento composto central.



Fonte: (CALADO; MONTGOMERY, 2003)

Neste tipo de planejamento quatro diferentes modelos podem ser testados: a) somente termos lineares dos efeitos principais; b) termos lineares e quadráticos dos efeitos principais; c) termos lineares dos efeitos principais e interações de segunda ordem e d) termos lineares e quadráticos dos efeitos principais e interações de segunda ordem (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

CAPÍTULO 1

REMOÇÃO DE CETOPROFENO E DICLOFENACO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO

5 INTRODUÇÃO

A presença de contaminantes emergentes (CEs) em compartimentos ambientais representa uma preocupação significativa devido ao seu uso difundido e sua descarga contínua no meio ambiente (NANNOU *et al.*, 2015). Mesmo em baixas concentrações (ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$) (BARBOSA *et al.*, 2016; DODGEN *et al.*, 2017) a maior preocupação está ligada aos efeitos adversos que esses compostos podem causar ao meio ambiente e à saúde dos seres vivos, incluindo toxicidade aguda e crônica (MIRZAEI *et al.*, 2017; SHARMA *et al.*, 2021), visto que a exposição pode acontecer em pequenos, médios e longos períodos de tempo (RATHI *et al.*, 2021).

Como é conhecido, o tratamento convencional empregado na maioria das estações de tratamento de esgoto (ETEs) não consegue eliminá-los completamente (DE OLIVEIRA *et al.*, 2020). Adicionalmente o alto tempo de retenção hidráulico (TRH) e o descarte de lodo contendo CEs são os principais problemas associados à maioria desses métodos tradicionais (PARIDA *et al.*, 2021). Como resultado, os CEs, como os anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs) e também seus metabólitos vêm sendo detectados em vários compartimentos ambientais, nas concentrações na faixa de nanogramas a microgramas por litro (SILVA *et al.*, 2018; PAÍGA *et al.*, 2019)

Os AINEs apresentam também um perigo associado ao reúso de águas, causando riscos à saúde quando descartados em corpos d'água e reutilizados na agricultura, na indústria, aquicultura, uso urbano para fins não potáveis e recreação (HESPANHOL, 2002; LI *et al.*, 2015; MATHUR *et al.*, 2021; SINGH, 2021). Vale destacar também que nosso conhecimento dos potenciais riscos que tal reúso pode induzir, especialmente no que diz respeito a compostos orgânicos nos efluentes tratados, ainda precisa ser investigado (EGBUIKWEM *et al.*, 2020). Não há dúvida de que o reúso de águas residuárias é um componente importante da gestão sustentável dos recursos hídricos (ROCCARO, 2018), neste sentido é importante agregar tecnologias que tenham a capacidade de eliminar completamente esses contaminantes das águas residuárias antes de sua liberação no meio ambiente (JIN *et al.*, 2020).

O diclofenaco (DCF) e o cetoprofeno (CET), são AINEs frequentemente usados para indicações semelhantes, como anti-inflamatório, analgésico e antitérmico e ambos são encontrados em matrizes aquáticas, em vários países. Foram detectados em efluente secundário das estações de tratamento de águas residuárias de Praga, República Checa (DIAZ-SOSA *et al.*, 2020). Um estudo realizado na cidade de Pequim, China, avaliou 43 compostos farmacêuticos em águas superficiais, e foi encontrado $11,0 \text{ ng L}^{-1}$ de CET e concentrações acima de $50,0 \text{ ng L}^{-1}$ de DCF (LU *et al.*, 2019). Na Europa, em Portugal, $1934,0 \text{ ng L}^{-1}$ de DCF

e 56,5 ng L⁻¹ de CET foram encontrados em efluente de estação de tratamento de esgoto (PAÍGA *et al.*, 2019).

A combinação de DCF com outros fármacos em amostras de água pode aumentar consideravelmente seus efeitos tóxicos (HOMLOK *et al.*, 2011). A exposição prolongada a concentrações ambientalmente relevantes leva ao comprometimento da saúde geral dos peixes, induzindo lesões renais e alteração das brânquias, na concentração de efeito mais baixa observada (LOEC) de 5 µg L⁻¹ (SCHWAIGER *et al.*, 2004). Estudos demonstram que até os níveis ambientais de CET (0,005 mg L⁻¹, 0,05 mg L⁻¹, 0,5 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹) alteram o comportamento (velocidade de natação, frequência de salto) e parâmetros fisiológicos (frequência cardíaca, atividade do membro torácico, movimentos da mandíbula) de *Daphnia magna* após 24 h e 48 h de exposição (BOWNIK *et al.*, 2020) e causa distúrbios endócrinos nos peixes (WANG, J. *et al.*, 2018).

Portanto, é necessário mais estudos visando a aplicação de processos de oxidação que garantam a satisfatória remoção destes fármacos, de forma a preservar a qualidade da água no meio ambiente (BRILLAS, 2020). A preocupação com a conservação dos ecossistemas aquáticos tem estimulado estudos para o desenvolvimento de métodos eficientes de remoção de resíduos (GUELFY *et al.*, 2019; RAMOS *et al.*, 2015). Tecnologias alternativas têm sido utilizadas no tratamento de efluentes contendo múltiplos compostos, como os processos oxidativos avançados (POAs), que têm se destacado pela capacidade de remover com sucesso vários compostos orgânicos (CAVALCANTE *et al.*, 2013; GUELFY *et al.*, 2018) sendo uma alternativa viável para uma ampla variedade de aplicações na área de tratamento de águas residuárias (KANAKARAJU *et al.*, 2018; MITSIKA *et al.*, 2021) e tem sido estudados como métodos de tratamento para águas residuárias urbanas e industriais contendo diferentes tipos de poluentes orgânicos com alto grau de toxicidade (DE WITTE *et al.*, 2011).

O processo foto-Fenton (Fe²⁺ / Fe³⁺, H₂O₂, luz UV) é um dos POAs mais eficientes, que oxida com sucesso uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos (MACHULEK *et al.*, 2013; MARCHETTI; BESSA AZEVEDO, 2020; RAMOS *et al.*, 2020). Nesse processo, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) absorve radiação UV para que possa gerar radicais hidroxila (OH•) utilizando radiação na faixa do UV próximo (300-400 nm) ou mesmo luz visível (> 400 nm)(CASIERRA-MARTINEZ *et al.*, 2020).

Em alguns casos, o emprego desses processos avançados para a remoção de contaminantes e tratamento de efluentes pode acarretar na geração de compostos tóxicos ou até mais tóxicos que as amostras iniciais (ALHARBI *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2017). Neste sentido, além da avaliação dos parâmetros físico-químicos rotineiramente investigados, devem ser

realizados análises ecotoxicológicas (BUSTO *et al.*, 2020). Desta forma, a avaliação integrada dos efeitos biológicos do lançamento de efluentes nos ambientes aquáticos é essencial, e os ensaios ecotoxicológicos demonstram-se instrumentos úteis para identificar e avaliar os impactos ambientais adversos (BARCELÓ *et al.*, 2020; BRANCHET *et al.*, 2021). Além disso, investigando a redução da toxicidade, não é necessário a completa mineralização, o que consequentemente reduz os custos de aplicação desses processos, que é a principal limitação para o emprego em escala real.

O objetivo deste capítulo foi avaliar a eficiência de diferentes métodos oxidativos avançados para o polimento do efluente anaeróbio pós-reator UASB de ETE, enriquecido com os AINEs (CET, DCF e a mistura DCF + CET). Os processos Fenton e foto-Fenton foram avaliados para verificar a influência dos parâmetros dos processos como, quantidade de catalisador, quantidade de oxidante, intensidade de radiação e tempo de irradiação, a fim de alcançar a maior eficiência na mineralização da matéria orgânica do efluente, na maior eficiência de remoção dos fármacos CET, DCF e da mistura CET+DCF, além de verificar se os processos são eficientes para a melhora dos parâmetros físico-químicos e na remoção da toxicidade.

6 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs) com presença de luz (foto-Fenton) e ausência de luz (Fenton) na degradação dos fármacos cetoprofeno e diclofenaco adicionados ao efluente anaeróbio pós-tratado por reator UASB (efluente secundário) de estação de tratamento de esgoto.

6.1. Objetivos Específicos

- a) Avaliar a eficiência dos processos oxidativos avançados (POAs) na remoção dos fármacos cetoprofeno, diclofenaco e mistura de diclofenaco + cetoprofeno no efluente secundário.
- b) Utilizar planejamento experimental fatorial para a reação foto-Fenton para melhorar a eficiência de degradação do cetoprofeno e mineralização da matéria orgânica do efluente secundário.
- c) Avaliar os parâmetros físico-químicos do efluente secundário.

d) Avaliar a ecotoxicidade dos efluentes tratados através dos bioindicadores *Artemia* sp. e *Lactuca sativa*.

7 MATERIAIS E MÉTODOS

7.1. Localização da área de estudo

A Estação Municipal de Tratamento de Esgoto Los Angeles (ETE) está localizada no município de Campo Grande, capital do Estado de Mato Grosso do Sul, com latitude $20^{\circ}39'27.27''\text{S}$ e longitude $54^{\circ}50'52.36''\text{O}$ (Fig. 14). Tem como tratamento principal, reatores de manta de lodo anaeróbia pós-fluxo ascendente (UASB, sigla em inglês), com capacidade de operação 1100 L s^{-1} e recebe o lixiviado produzido pelo aterro sanitário municipal que tem vazão média de $5,05 \text{ L s}^{-1}$, correspondendo ao longo do dia de 0,1 a 6,0% do efluente total. O efluente tratado é lançado no Rio Anhanduí que é classificado, segundo o CONAMA 357/2005 como um rio de classe IV.

Figura 14. Localização da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE – LOS ANGELES).



7.2. Amostragem de efluentes e análises físico-químicas

O efluente foi coletado na ETE LOS ANGELES, pós-reator UASB (EF) (Efluente Secundário), avaliado quanto às principais características físico-químicas (Tab. 7) e armazenado em condições apropriadas a 4°C, antes dos tratamentos com POAs. A caracterização físico-química foi realizada de acordo com os métodos e técnicas do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WEF, 2012). Os procedimentos estão descritos no apêndice, página 185.

Tabela 7- Características físico-químicas do efluente secundário (pós-reator UASB).

Parâmetros	EF*	Métodos
Temperatura (°C)	27,2 ± 4,4	-
pH	7,0 ± 0,2	4500 B
Turbidez (NTU)	28,5 ± 12,0	2130 B
DQO (mg L ⁻¹)	338,5 ± 8,0	5220 B
DBO (mg L ⁻¹)	68,9 ± 40,0	5210 B
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	21,1 ± 3,2	4500 C
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	2,4 ± 1,3	4500 B
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	2,8 ± 0,8	4110 B
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	4,4 ± 1,2	4500 B e C
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	4,4 ± 0,9	4500 B5 e 4500 E
Sólidos Totais (ST) (mg L ⁻¹)	674,0 ± 122,7	2540 B
COT (mg L ⁻¹)	26,0 ± 1,3	5310 B

*n=20 amostras; (±) desvio padrão; DQO= Demanda química de oxigênio; DBO= Demanda bioquímica de oxigênio; COT= Carbono Orgânico Total

7.3. Determinação do Carbono Orgânico Não-Purgável (método NPOC)

A remoção de material orgânico foi monitorada pelo método NPOC através da injeção de alíquotas de 50 µL em um analisador de carbono.

O método NPOC consiste na determinação direta de carbono orgânico total (COT) desconsiderando a concentração de carbono inorgânico (CI). A determinação do NPOC ocorre com a acidificação da amostra transformando o CI em CO₂ em solução. Em seguida, o NPOC (amostra sem CI) é injetada no forno que a partir de uma combustão catalítica por platina a 680 °C é transformada em NPOC na forma de CO₂ gasoso. A quantificação ocorre por detector de

absorção infravermelho não dispersivo (NDIR). A vantagem do método NPOC em relação ao método COT é a menor quantidade de amostra utilizada. O monitoramento da mineralização foi realizado por um analisador de carbono orgânico total – COT SHIMADZU® TOC – V (MODELO SSM – 5000).

Foram construídas curvas de calibração na faixa de 2 – 100 mg L⁻¹, com hidrogenofalato de potássio - C₈H₅O₄K, apresentando as seguintes características: [NPOC] = 1,2919 + 0,42067 * (área); R² = 0,99988. Foram obtidos valores com precisão de ± 2%, LQ = 0,180 mg L⁻¹ e LD = 0,053 mg L⁻¹.

7.4. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para monitorar a concentração do CET e DCF no efluente após serem submetidos aos processos de degradação, foi utilizado a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) Shimadzu SPD-M20A com coluna C18 (coluna analítica - *Waters XTerra MS C18*, 4,6x250 mm column). Para o CET, o comprimento de onda foi 258 nm em um detector de fotodiodo. A fase móvel foi uma mistura isocrática de Acetonitrila e H₂O (50:50), o volume de injeção foi 20 microlitros (injeção automática) e fluxo de 0,8 mL min⁻¹.

Para o DCF o comprimento de onda foi 280 nm. A fase móvel foi uma mistura de metanol e H₂O acidificada com 0,1% de ácido fórmico (75:25), o volume de injeção foi 20 µL (injeção automática) e o fluxo de 1mL min⁻¹.

Para a mistura DCF+CET foi utilizado coluna C18 (*Eclipse C18*, 10cm x 5 mm x 2,1µm column). Os comprimentos de onda utilizados para monitorar os compostos foram os mesmos empregados nas análises individuais dos fármacos. A fase móvel foi metanol e H₂O acidificada com 0,1% de ácido fórmico (70:30), o volume de injeção foi 20 µL (injeção automática) e o fluxo de 0,6 mL/min.

Foram construídas curvas de calibração na faixa de 0,01-30 mg L⁻¹, apresentando as seguintes características: (i) CET: [CET, mg L⁻¹] = - 0,0132 + 2,41132E-6*(área), R² = 0,99912; LD= 0,0337 mg L⁻¹; LQ= 0,1123 mg L⁻¹. (ii) DCF: [DCF, mg L⁻¹] = - 0,27759 + 0,00002*(área), R² = 0,99744. LD=0,0509 mg L⁻¹; LQ=0,1696 mg L⁻¹.

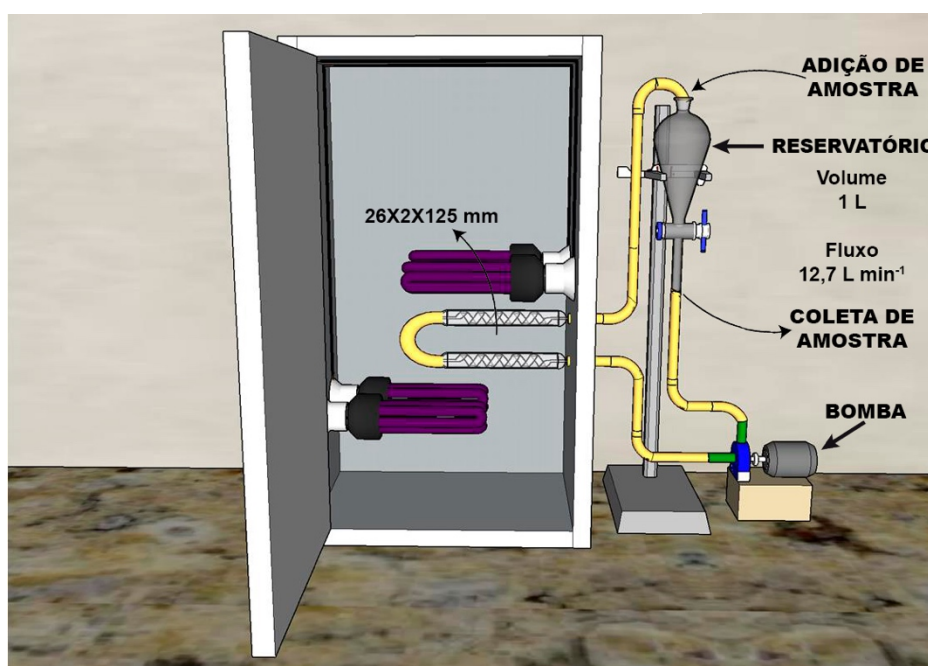
Para a mistura DCF+CET, as características da curva de calibração foram: (i) DCF: [DCF, mg L⁻¹] = 0,49706 + 3,7412E-06*(área), R² = 0,99832; (ii) CET: [CET, mg L⁻¹] = - 0,05261 + 0,00002 * (área), R² = 0,99928; LD = 0,04388 mg L⁻¹; LQ = 0,1463 mg L⁻¹.

7.5. Procedimento Experimental de Fotodegradação

O EF foi enriquecido com soluções individuais dos fármacos CET e DCF na concentração de 25 mg L^{-1} e/ou do mix contendo ambos fármacos (DCF+CET), cada um na concentração de $12,5 \text{ mg L}^{-1}$. Esta quantidade de fármaco, em mg L^{-1} , foi adicionada para permitir um estudo de degradação e mineralização, devido ao limite de detecção dos equipamentos utilizados, como analisador de Carbono Orgânico Total (COT) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Como fonte de radiação foi utilizado lâmpadas de luz negra (UVA; 320 a 400 nm, TechLux, Potência 27W), em paralelo uma em relação a outra. O reator fotoquímico (Fig.15) consistiu em dois tubos de vidro de borossilicato com diâmetro externo de 26 mm, 2 mm de espessura e comprimento de 125 mm, interligados por mangueiras transparentes de PVC flexível. Estes tubos foram posicionados transversalmente às lâmpadas e 600 mL de EF enriquecido com fármacos (EF-CET, EF-DCF ou EF-CET+DCF) foi irradiado e realizado o monitoramento da temperatura e pH *in situ*, bem como a adição dos reagentes dependendo do processo oxidativo empregado. A vazão do reator foi monitorada durante as reações ($12,7 \pm 2,34 \text{ L min}^{-1}$) e alíquotas foram coletadas em tempos pré-determinados. A concentração dos fármacos foi monitorada por CLAE e a remoção da matéria orgânica foi monitorada por COT. A figura 15 representa o reator utilizado nos experimentos de foto-degradação.

Figura 15. Esquema do Reator fotoquímico de luz negra.



Fonte: Própria autora.

O peróxido de hidrogênio foi adicionado gradativamente no fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ com auxílio de uma bomba peristáltica durante um tempo de 20 minutos. As concentrações de H_2O_2 variaram entre 10 mg L^{-1} e 30 mg L^{-1} e as concentrações de Fe^{2+} variaram entre 3 e 15 mg L^{-1} . Sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foi utilizado como fonte de Fe^{2+} . A concentração de H_2O_2 foi monitorada por meio de tiras de teste analítico de peróxido Merckoquant (Test Peroxides, Merck Merckoquant).

A concentração de peróxido de hidrogênio residual (no final das reações) foi menor que 2 mg L^{-1} em todos os experimentos. Para os experimentos realizados pelos processos de Fenton e foto-Fenton o pH do efluente foi ajustado para 3,0 com solução de H_2SO_4 1 M.

Para determinar a dose de radiação aplicada (DR) e a intensidade de radiação (IR), foi determinado o fluxo de fótons que atinge a solução a ser degradada pelo procedimento de actinometria química (DA ROSA *et al.*, 2019; MACHULEK *et al.*, 2007), envolvendo a irradiação de um complexo de ferrioxalato de potássio 0,15 M em que a concentração de Fe(II) gerada durante o intervalo de irradiação é determinada espectrofotometricamente a 510 nm medindo a absorvância do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, complexo formado Fe(II) e 1,10-fenantrolina (phen).

O fluxo de fótons apresentou os valores de $1,7 \times 10^{-5} \text{ Ein s}^{-1}$ para 1 lâmpada acionada, $1,9 \times 10^{-5} \text{ Ein s}^{-1}$ para duas lâmpadas acionadas e $2,3 \times 10^{-5} \text{ Ein s}^{-1}$ para três lâmpadas acionadas.

7.6. Planejamento Experimental Fatorial 2^4 para o processo foto-Fenton

Neste estudo, um planejamento experimental fatorial 2^4 foi aplicado para investigar as variáveis que influenciaram na degradação do CET e na mineralização da matéria orgânica em EF pelo processo de foto-Fenton, a fim de otimizar o processo encontrando as condições experimentais que obtivesse maior % de degradação com o menor consumo possível de reagentes.

A eficiência da reação de foto-Fenton é geralmente afetada pela concentração de H_2O_2 , pela concentração de íons ferro, pelo tempo de irradiação (Energia acumulada) e pH (GUO; WANG, 2019; LI *et al.*, 2017; MIRZAEI *et al.*, 2017; XIAO *et al.*, 2018).

Portanto, concentração de H_2O_2 , concentração de íons Fe^{2+} , dose de radiação (DR) e tempo de irradiação foram escolhidos como variáveis independentes. A faixa de limites aplicada para as quatro variáveis estudadas foi escolhida com base em experimentos preliminares e na literatura (MITSIKA *et al.*, 2021). Dezenove experimentos com triplicata no ponto central foram aleatoriamente gerados pelo software Statistica Statsoft versão 10.

A faixa de valores utilizados para as variáveis foram: (i) $[H_2O_2] = 10$ a 30 mg L^{-1} ; (ii) $[Fe^{2+}] = 3$ a 15 mg L^{-1} ; (iii) $(DR) = 0,22$ a $0,70 \text{ (mW s cm}^{-2}\text{)}$; (iv) Tempo de irradiação, com máximo de 150 minutos para a mineralização e 30 minutos para a degradação (Tab. 8).

A quantidade de Fe^{2+} adicionada não ultrapassou o limite estabelecido pela legislação, visto que o CONAMA 430/2011 recomenda que o teor máximo da concentração de Fe dissolvido para lançamento de efluentes seja de 15 mg L^{-1} .

Tabela 8- Níveis do planejamento fatorial 2^4 com ponto central adicionado para o processo foto-Fenton.

Variáveis Independentes	Níveis		
	-1	0	+1
$[H_2O_2] \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	10	20	30
$[Fe^{2+}] \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	3	9	15
Tempo de irradiação (min)*	-1	0	+1
Dose de radiação (DR) (mWs cm^{-2})	0,22	0,46	0,70

* Tempo (min) para Degradação (-1=5; 0=17,5; +1=30) e tempo (min) para a Mineralização (-1=20; 0=85; +1=150)

A significância de cada modelo foi identificada usando o valor de *p-value* ($p < 0,05$). A validação estatística foi obtida pelo teste de análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95%.

7.6.1. Actinometria química.

A actinometria química determina a taxa de incidência de fótons emitida pela lâmpada em um sistema fotoquímico. Esta metodologia é amplamente aplicada em POAs por utilizarem uma fonte de radiação na maioria dos processos. Foi utilizado a metodologia baseado na preparação de uma solução complexante de 1,10- fenantrolina 0,01 M em meio de tampão acetato de sódio 0,5 M (MACHULEK *et al.*, 2007); BRAUN *et al.*, 1991). Em seguida, foram adicionados 10 mL desta solução em tubos revestidos com papel alumínio para evitar reações fotoquímicas provenientes do ambiente (MACHULEK *et al.*, 2007).

A partir do ácido oxálico e do nitrato férrico foi preparada uma solução de ferrioxalato de potássio 0,15 M (100 mL) e transferido para o reator fotoquímico (Fig.15). Assim, antes de

dar início ao processo foi coletada uma amostra inicial. Depois de ligar as lâmpadas foram coletadas amostras em intervalos de 15, 30 e 60 segundos durante 10 minutos.

Estas alíquotas de 0,10 mL foram adicionadas nos tubos contendo a solução complexante, que ficaram em repouso em ambiente escuro durante 1 hora. Após este período, foi medido a absorvância do complexo formado, tris(1,10-fenantrolina)-Fe²⁺ ([Fe(fen)₃]²⁺) em 510 nm.

7.7. Energia acumulada – Q_{uv} (kJ L⁻¹)

Um modelo matemático (Eq. 25) foi utilizado para tratamento dos dados obtidos nos experimentos com radiação ultravioleta de luz negra (UVA). Este modelo utiliza uma relação entre tempo experimental (t_e), volume do reservatório (V_r), área irradiada (A_i) e I é o fluxo de fótons incidente (I= kJ s⁻¹) obtido por actinometria. A relação entre estas variáveis fornece a quantidade de energia acumulada Q_{uv} (por unidade de volume – kJ_{UV} L⁻¹) do início do tratamento até cada amostra coletada (FUNAI *et al.*, 2017; PRIETO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2013).

$$Q_{uv} = Q_{uv} - 1 + (t_e \cdot I \cdot A_i) / V_r \quad \text{Equação 25}$$

7.8. Determinação da dose de radiação (DR) e da intensidade de radiação (IR) por Actinometria

A intensidade de radiação (IR) ultravioleta está relacionada com a quantidade de energia recebida por uma unidade de área. Sua determinação só é possível por meio de radiômetros ou actinômetros. O ferrioxalato de potássio teve sua aplicação como substância actinométrica introduzida por HATCHARD e PARKER em 1956. Quando exposto à radiação UV, o ferrioxalato é reduzido, apresentando um rendimento quântico de 1,26 mols de Fe²⁺ por Einstein para comprimentos de onda inferiores a 436 nm. A cinética deste procedimento de actinometria pode ser acompanhada medindo-se a concentração de Fe²⁺ formado ao longo do tempo de exposição à radiação UV. A concentração molar de Fe²⁺ é medida por meio da absorvância de um complexo de Fe²⁺ – fenantrolina de cor vermelha a 510 nm. A dose de radiação aplicada (DR), em mWs cm⁻², pode ser calculada pela equação 26 :

$$DR = \frac{[Fe^{+2}]_d - [Fe^{+2}]_a}{\Phi_{Fe}} \times 4,719 \times 10^5 \times A_i \quad \text{Equação 26}$$

Em que:

DR = Dose de radiação UV aplicada no comprimento de onda 254 nm, em mWs cm⁻²;

[Fe²⁺]_d = Concentração molar de Fe²⁺ depois da irradiação, em M;

[Fe²⁺]_a = Concentração molar de Fe²⁺ antes da irradiação, em M;

Φ[Fe] = Rendimento quântico de Fe²⁺ no comprimento de onda 254 nm (mol Einstein⁻¹);

A_i = Área irradiada, em cm²;

E 4,719 × 10⁵ é um fator de conversão para homogeneizar as unidades.

A intensidade de radiação (IR), em W cm⁻², pode ser calculada através da equação 27 (AGUIAR *et al.*, 2002):

$$IR = \frac{DR}{t_{(s)}} \quad \text{Equação 27}$$

Em que:

IR = Intensidade de radiação (W cm⁻²);

DR = Dose de radiação aplicada UV no comprimento de onda 254 nm (mWs cm⁻²);

t = Tempo de exposição (s).

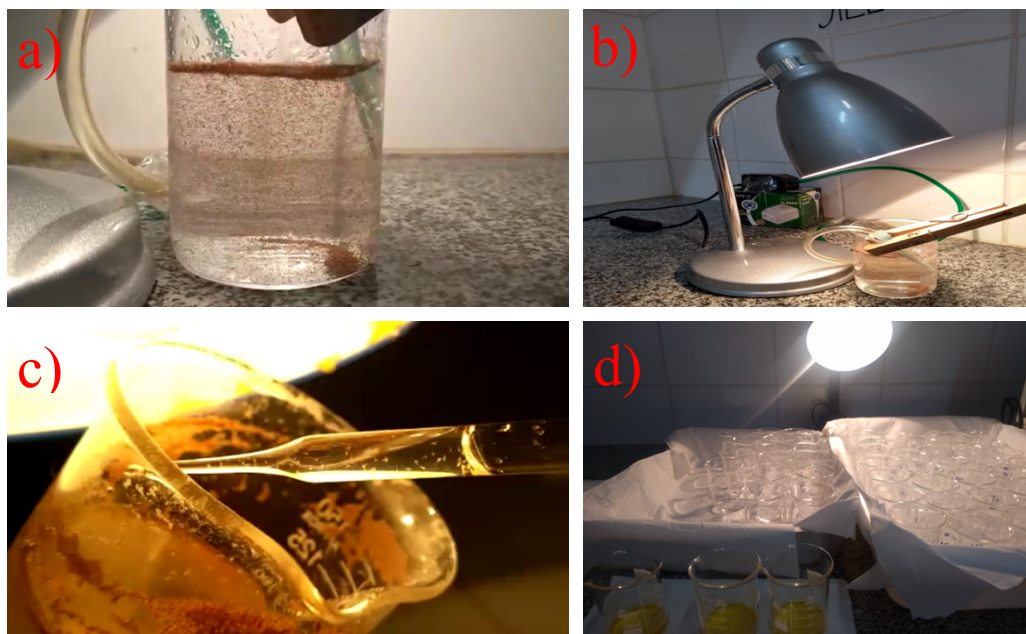
7.9. Ensaios de Ecotoxicidade

7.9.1. *Artemia* sp.

O ensaio de ecotoxicidade aguda consistiu na utilização de cistos de *Artemia* sp. adquiridos em loja especializada em artigos de aquarismo. Para a eclosão dos cistos foi utilizado solução sintética de sal marinho na concentração de 36 g L⁻¹ com pH 8-9 aerada por 48 horas. Os ensaios foram realizados em triplicata (10 indivíduos por réplica) a 25 ± 2 °C com fotoperíodo claro de 16 horas e escuro de 8 horas em sistema estático (3 mL para cada teste em béquer). As concentrações letais medianas (CL₅₀), ou seja, as concentrações que mataram 50% dos indivíduos dentro de 24 horas de exposição foram calculadas para as diluições de 100, 75, 50, 25, 12,5 e 6,25% (v/v) (MESARIČ *et al.*, 2015).

O pH das amostras após os processos Fenton e foto-Fenton foram ajustados para 7,0 utilizando solução de NaOH 1,0 M. A solução salina foi utilizada como controle negativo e para diluição das amostras. A solução de dicromato de potássio 1% foi utilizado como controle positivo. As etapas do ensaio de toxicidade realizado em *Artemia* sp. estão mostradas na figura 16.

Figura 16. Etapas do ensaio de ecotoxicidade em *Artemia* sp. a) Preparo da solução salina e incubação dos cistos de *Artemia* sp. b) luz e aeração por 48 horas. c) Seleção e adição dos neonatos para os ensaios de ecotoxicidade. d) Exposição por 24 horas dos organismos as amostras avaliadas em suas respectivas diluições e controles.



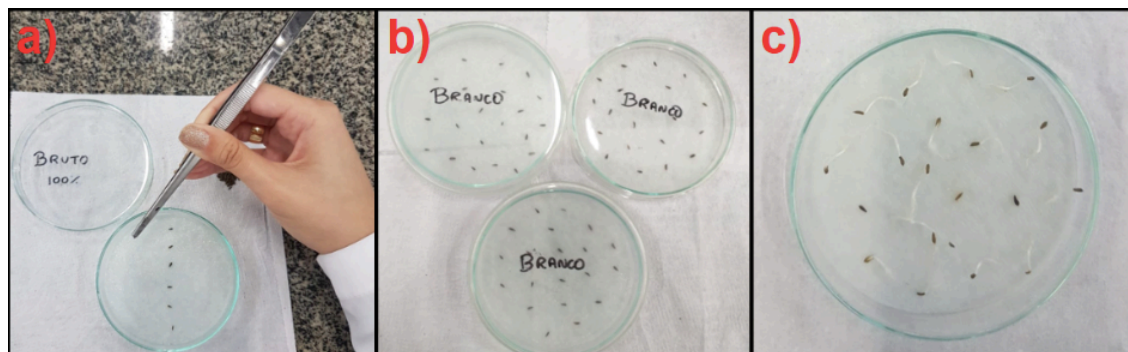
Fonte: própria autora

Os resultados obtidos foram expressos em Concentração Letal Média (CL_{50}) e Unidade Tóxica (UT). Para o cálculo da UT foi utilizado a fórmula $UT = (1/CL_{50}) \times 100$. Para o cálculo do CL_{50} a análise PROBIT foi realizada usando *StatPlus AnalystSoft* Versão v8 (DUARTE *et al.*, 2019; FARIA *et al.*, 2020).

7.9.2. *Lactuca sativa*

As sementes de *Lactuca sativa* (espécie *Aurelia*) sem tratamento químico foram adquiridas em estabelecimentos agropecuários (95% de germinação; marca Topseed; Lote: 065044). Para cada amostra, 20 sementes foram colocadas em placas de Petri de 90 mm de diâmetro contendo papel de germinação no fundo como suporte. Quatro mililitros das amostras diluídas com água mineral (100, 75, 50, 25, 12,5 e 6,25% (v/v)) foram então adicionados e as placas foram embrulhadas com plástico filme e papel alumínio e armazenados no escuro por 72 h a $24 \pm 1^\circ\text{C}$ (LYU *et al.*, 2018). Etapas do procedimento do ensaio com sementes de *Lactuca sativa* estão mostrados na figura 17.

Figura 17. Etapas do procedimento com *Lactuca sativa*. a) adição das sementes no papel de germinação. b) Adição de 20 sementes em cada diluição e controle. c) medição do comprimento das raízes após 72 horas de exposição.



Fonte: própria autora

Foi utilizado água mineral como ensaio de controle negativo e para a diluição das amostras. No final da exposição de 72 horas, foi medido o tamanho das raízes (hipocótilo e radícula) das sementes que germinaram.

Para o cálculo da UT foi utilizado a fórmula $UT = (1/CI_{50}) \times 100$. Para o cálculo do CI_{50} a análise PROBIT foi realizada usando *StatPlus AnalystSoft* versão v8 (DUARTE *et al.*, 2019; FARIA *et al.*, 2020). O cálculo do Índice de Germinação (IG%) foi de acordo com as equações 28 e 29.

$$CRR = \frac{CRa}{CRc} \quad \text{Equação 28}$$

$$IG(\%) = \left(\frac{CRR \times (SGa)}{(SGc)} \right) \times 100 \quad \text{Equação 29}$$

Em que, CRR é crescimento relativo das raízes; CRa é a média do comprimento total da raiz da amostra; CRc é a média do comprimento total da raiz no controle negativo; SGa é o número de sementes germinadas na amostra e SGc é o número de sementes germinadas no controle negativo (BAGUR-GONZÁLEZ *et al.*, 2011; NAPOLEÃO *et al.*, 2018).

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

8.1. Resultados do planejamento experimental fatorial

Planejamentos fatoriais baseados na Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) permitem o estudo do efeito de um grande número de variáveis independentes controladas (fatores) em uma variável medida para os diferentes níveis dos fatores (resposta) com um número relativamente pequeno de experimentos e cálculos simples na análise dos resultados (LEARDI, 2009; SCHENONE *et al.*, 2015; TORRADES; GARCÍA-MONTAÑO, 2014).

O planejamento experimental fatorial 2^4 com triplicata no ponto central foi aplicado para determinar as variáveis e condições experimentais que mais influenciam a degradação do CET em efluente (EF), denominado pela sigla EF-CET.

A tabela 9 mostra as faixas e níveis experimentais das variáveis independentes para o processo foto-Fenton aplicado ao EF-CET. As porcentagens de mineralização e degradação do CET foram consideradas como variáveis dependentes, enquanto as variáveis independentes foram a concentração de H_2O_2 (10-30 mg L^{-1}), concentração de Fe^{2+} (3-15 mg L^{-1}), DR (0,22 – 0,70 mWs cm^{-2}) e Tempo de irradiação em minutos. Dezenove experimentos foram realizados para esse planejamento experimental, coletando amostras nos intervalos de 0-150 min. A Energia Acumulada (Q_{uv}) foi calculada através da equação 25. A tabela 9 mostra os resultados (% de degradação e mineralização) para os diferentes experimentos.

Tabela 9- Resultados do Planejamento Experimental Fatorial 2^4 para foto-Fenton em EF-CET.

Ensaio	[H_2O_2] (mg L^{-1})	[Fe^{2+}] (mg L^{-1})	DR* (mW.s cm^{-2})	Tempo(min) (Q_{uv})**	Mineralização (%)	Tempo (min) (Q_{uv})**	Degradação (%)
6	30	3	(0,70)	20 (5,5)**	14,0	5 (1,4)**	96,2
14	30	3	(0,70)	150 (40,9)	25,6	30 (8,2)	99,9
7	10	15	(0,70)	20 (5,5)	25,5	5 (1,4)	90,7
15	10	15	(0,70)	150 (40,9)	39,5	30 (8,2)	97,2
13	10	3	(0,70)	150 (40,9)	32,7	30 (8,2)	82,5
5	10	3	(0,70)	20 (5,5)	18,7	5 (1,4)	45,4
8	30	15	(0,70)	20 (5,5)	11,8	5 (1,4)	79,8
16	30	15	(0,70)	150 (40,9)	16,5	30 (8,2)	100,0
3	10	15	(0,22)	20 (2,1)	1,50	5 (0,5)	48,5
11	10	15	(0,22)	150 (16,0)	8,6	30 (3,2)	68,2

4	30	15	(0,22)	20 (2,1)	1,89	5 (0,5)	88,4
12	30	15	(0,22)	150 (16,0)	1,60	30 (3,2)	99,4
1	10	3	(0,22)	20 (2,1)	18,8	5 (0,5)	8,8
9	10	3	(0,22)	150 (16,0)	32,2	30 (3,2)	35,3
2	30	3	(0,22)	20 (2,1)	11,1	5 (0,5)	80,8
10	30	3	(0,22)	150 (16,0)	13,1	30 (3,2)	96,6
17(C)	20	9	(0,46)	85 (17,1)	15,5	17,5 (3,8)	77,0
18(C)	20	9	(0,46)	85 (17,1)	16,7	17,5 (3,8)	78,5
19(C)	20	9	(0,46)	85 (17,1)	16,3	17,5 (3,8)	75,2

*DR (mWs cm⁻²) = Dose de radiação aplicada

**Q_{uv} (kJ L⁻¹) = Energia acumulada

8.2. Degradação do Cetoprofeno (CET) por planejamento experimental fatorial

O efeito das variáveis no processo é refletido nos valores e sinais dos coeficientes de regressão estimados, isto é, coeficientes positivos indicam que a eficiência de degradação do CET aumenta com o aumento da respectiva variável dentro da faixa investigada, enquanto coeficientes negativos indicam que a eficiência de degradação aumenta com valores mais baixos. Os coeficientes positivos das interações entre as variáveis indicam um efeito sinérgico, enquanto os coeficientes negativos revelam um efeito antagônico (CALZA *et al.*, 2013; NOGUEIRA *et al.*, 2005). Qualquer efeito que ultrapasse a linha vertical vermelha (linha de referência) é considerado estatisticamente significativo.

Levando em consideração a porcentagem de remoção do fármaco e também a % de mineralização, com menor consumo de reagentes, o experimento que apresentou resultados considerados ótimos foi o ensaio 15 (Tab. 9), com 97,2% de degradação do CET em 30 minutos de experimento (10 mg L⁻¹ de H₂O₂; 15 mg L⁻¹ de Fe²⁺; DR=0,70 mWs cm⁻²; Q_{uv}= 8,2 kJ L⁻¹) a um nível de significância de 95%.

O gráfico de Pareto para a degradação do CET (Fig.18a) mostrou que todas as variáveis independentes e as interações [H₂O₂ x Fe²⁺] e [H₂O₂ x DR] foram importantes para o tratamento do efluente pelo processo foto-Fenton, pois atingiram a linha de referência em p=0,05.

Figura 18. Gráfico de Pareto (a) e Valores Previstos versus Observados (b) experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de degradação.

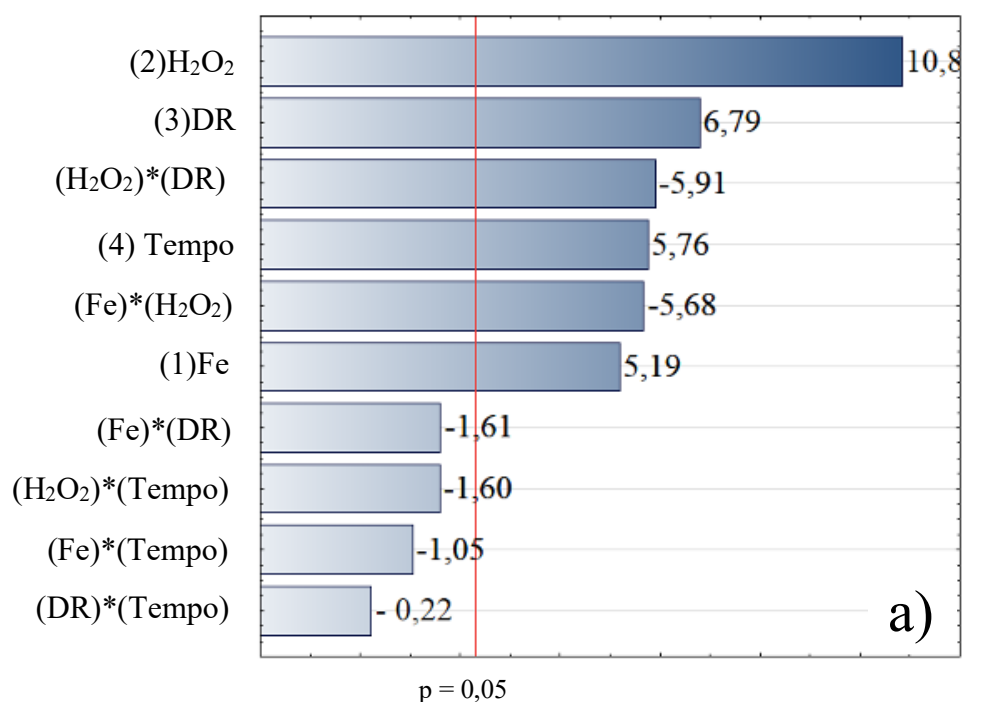
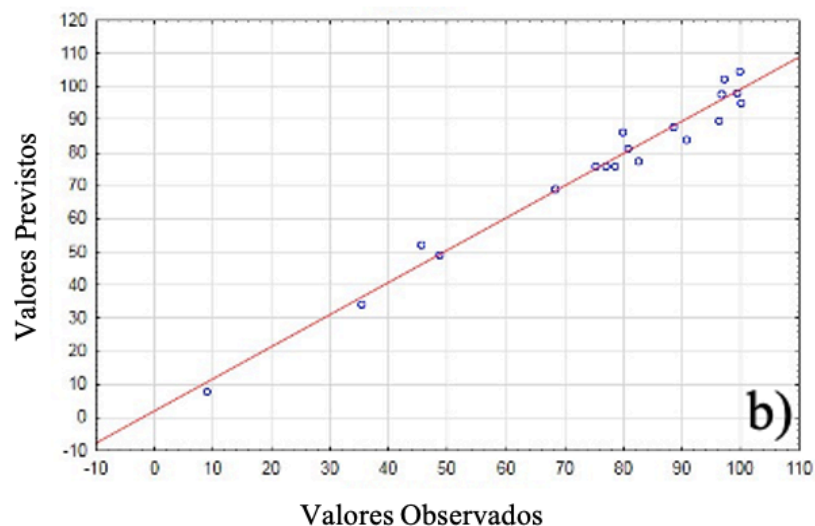


Gráfico dos Valores Observados x Previstos

Variável: % DEGRADAÇÃO



Ainda na figura 18a, é possível observar que a concentração de H₂O₂ foi a variável estatisticamente mais importante do processo. A segunda variável mais importante foi a DR. A concentração de H₂O₂ interagiu significativamente com outras variáveis como, DR e Fe²⁺. A presença de íons de Fe²⁺ é essencial para que ocorra a oxidação, visto que estes são catalisadores

para a decomposição de H_2O_2 levando a geração das espécies reativas, principalmente do $\text{OH}\cdot$ (BAUTISTA *et al.*, 2008; LUNA *et al.*, 2012; PIGNATELLO *et al.*, 2006; RODRIGUES *et al.*, 2021).

As variáveis independentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{DR}]$ exibiram coeficientes positivos, mostrando que a % de degradação aumenta conforme aumentamos os valores destas variáveis. As interações $[\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{Fe}]$ e $[\text{DR}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]$ tiveram seus coeficientes negativos, indicando serem antagônicos para a eficiência da degradação (Fig. 18a).

Efeito similar de interação entre o Fe e H_2O_2 foi obtido por Souza e colaboradores em 2021, para a remoção de DQO em efluente de indústria têxtil por meio de processos oxidativos avançados com foto-Fenton auxiliados por diferentes fontes de luz. LOPEZ-ALVAREZ e colaboradores em 2012, também observaram a importância das variáveis Fe e H_2O_2 e a interação entre elas na reação foto-Fenton para a degradação do pesticida carbofurano.

Na figura 18b, é apresentado o gráfico dos valores previstos versus valores observados. Os pontos experimentais seguiram a tendência dos valores previstos, ficando próximos da linha vermelha, indicando que os experimentos foram adequados em relação ao modelo matemático, com $R^2 = 0,9738$.

Gráficos de superfície de resposta foram gerados baseados na variável dependente para melhor avaliação do comportamento de degradação (Fig. 19).

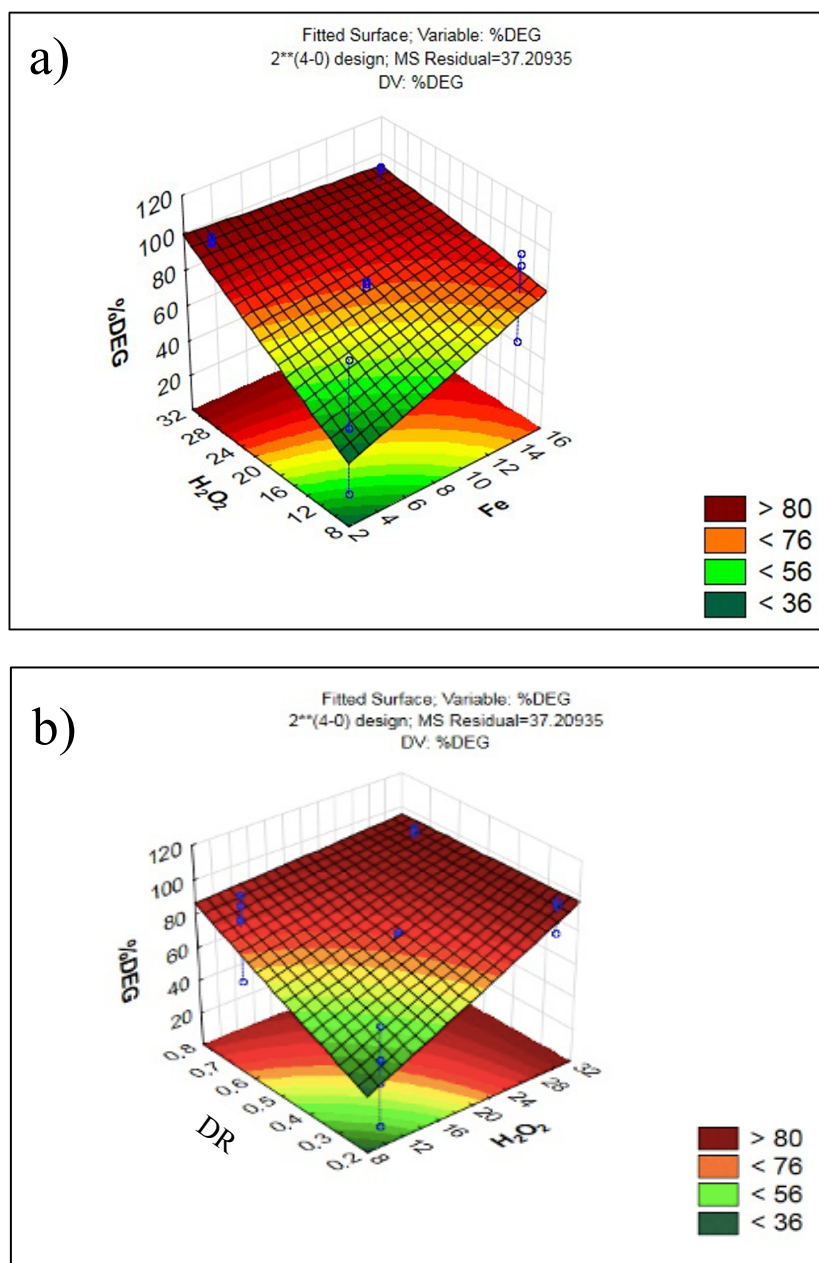
Na relação antagônica entre a interação $[\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{Fe}]$ (Fig. 19a), foi observado que na menor concentração de H_2O_2 (10 mg L^{-1}) e concentração mais alta de Fe (15 mg L^{-1}), foi obtido alta % de degradação do CET (97,2%). Este efeito antagônico também pode ser observado quando somente uma das variáveis é diminuída - por exemplo, para (i) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Fe}] = 15 \text{ mg L}^{-1}$ (ensaio 8, Tab. 9), resultando em 79,8% de degradação; e (ii) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Fe}] = 15 \text{ mg L}^{-1}$ (ensaio 7, Tab. 9), houve um aumento para 90,7% na degradação. Este efeito mostra que em concentrações mais baixas de H_2O_2 já podemos observar alta % de degradação.

Efeito similar entre as variáveis Fe e H_2O_2 foi obtido por LU *et al.*, 2017; SIDDIQUE *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2020. A presença de H_2O_2 permite a regeneração do Fe, que ativa os $\text{OH}\cdot$, que por sua vez atacam os compostos orgânicos, aumentando a % de degradação (FUENTEALBA *et al.*, 2016; LAI *et al.*, 2021).

Já o efeito antagônico da relação $[\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{DR}]$ (Fig. 19b) pode ser observada por exemplo, para (i) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{DR}] = 0,22 \text{ mWs cm}^{-2}$ (ensaio 9, Tab. 9) resultando em 35,3% de degradação, mas quando aumentamos somente uma das variáveis, como a

radiação aplicada por exemplo - (ii) $[H_2O_2] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[DR] = 0,70 \text{ mWs cm}^{-2}$ (ensaio 13, Tab. 9), a eficiência da degradação aumenta para 82,5 %.

Figura 19. Gráficos de Superfície de Resposta da % de Degradação para as interações significativas entre H_2O_2 x Fe (Fig. 19a) e H_2O_2 x DR (Fig. 19b).



A Intensidade de Radiação (IR) (kWcm^{-2}) foi determinada para melhor avaliar o efeito da radiação em relação ao tempo de exposição das amostras. IR pode ser calculada a partir

divisão da dose de radiação aplicada (DR) pelo tempo experimental em segundos (t_s); ($IR=DR/t$) (AGUIAR *et al.*, 2002).

Portanto, neste estudo, para (i) $DR = 0,70 \text{ mWs cm}^{-2}$; $IR = 0,39 \text{ kWcm}^{-2}$, (ii) $DR = 0,46 \text{ mWs cm}^{-2}$; $IR = 0,26 \text{ kWcm}^{-2}$, (iii) $DR = 0,22 \text{ mWs cm}^{-2}$; $IR = 0,12 \text{ kWcm}^{-2}$.

A seleção de diferentes dosagens de radiação pode alcançar um melhor desempenho podendo ser aplicável em situações reais. Wang e Wang em 2022, também mostraram aumento significativo na degradação da cloroanilina em águas residuárias químicas com o aumento da IR. Yu e seus colaboradores em 2020, mostraram que com o aumento da IR de 7,9 para 22,5 W m^{-2} , o efeito da degradação foi significativamente melhorado (0,35 para 0,7 ppm, aproximadamente). Estes estudos comprovam que IR é um fator fundamental na reação de foto-Fenton pois sua interação com o H_2O_2 e com o Fe, aumenta o desempenho na formação dos $\text{OH}\cdot$ favorecendo o ataque aos compostos orgânicos e destruindo as ligações, sendo necessário um menor consumo de reagentes. Resultados semelhantes foram obtidos por Reina e seus colaboradores em 2018, que também estudou três níveis de irradiância (18, 32 e 46 W m^{-2}) com 3 concentrações de Fe (8, 20 e 32 mg L^{-1}) na degradação do pesticida Pirimetamil na reação de foto-Fenton.

Os coeficientes de regressão estimados foram usados para gerar um modelo empírico da eficiência da porcentagem de degradação (%DEG), considerando as variáveis e suas relações mútuas.

$$\% \text{ DEG} = 76,2316 + 15,8375[\text{Fe}] + 33,0625[\text{H}_2\text{O}_2] + 20,7125[\text{DR}] + 17,5625[\text{Tempo}] - 17,3125[\text{Fe}].[\text{H}_2\text{O}_2] - 18,0375[\text{H}_2\text{O}_2].[\text{DR}] ; R^2 = 0,9738$$

Esses efeitos de interação entre as variáveis não se manifestariam se os métodos convencionais tivessem sido empregados e as variáveis tivessem seus valores definidos em cada experimento, por isso a vantagem de empregar um planejamento fatorial em experimentos (MORSHEED *et al.*, 2020).

8.3. Mineralização da matéria orgânica do efluente

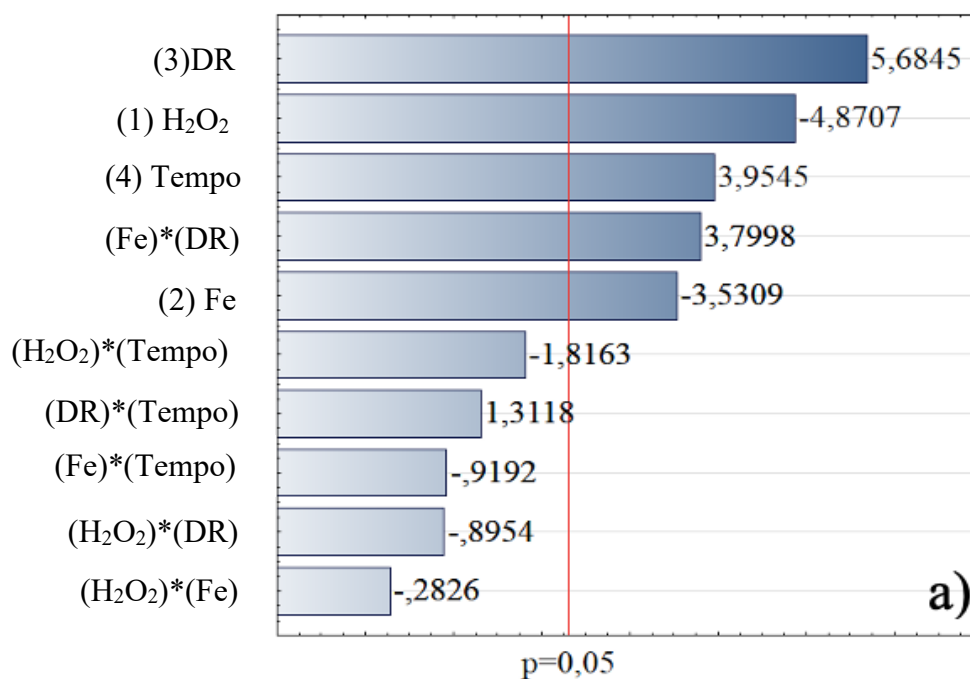
O gráfico de Pareto (Fig.20a) mostrou que H_2O_2 , DR, Fe e Tempo foram fundamentais para mineralizar 39,5% da matéria orgânica presente no efluente em um tempo de irradiação de 150 min ($Q_{uv} = 40,9 \text{ kJ L}^{-1}$) (ensaio 15; Tab. 9), pois foram estatisticamente importantes ultrapassando a linha de referência ($p < 0,05$). Friedrich *et al.*, em 2012, mostraram que na degradação do Fenol pela reação de Fenton também tiveram resultados semelhantes de

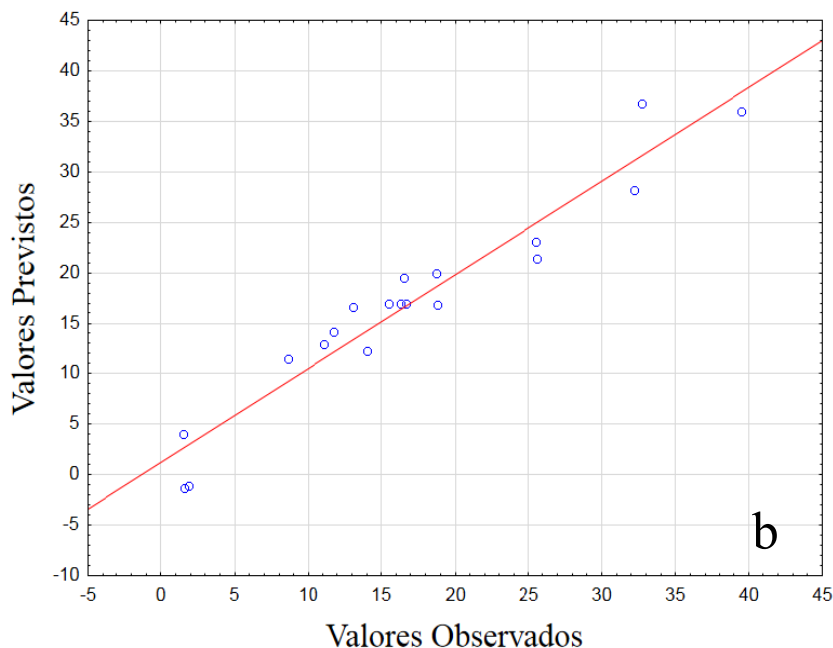
mineralização (40% de mineralização após 120 minutos de experimento). As variáveis [DR] e [H₂O₂] se destacaram, porque apareceram em primeiro e segundo lugar de importância, respectivamente (Fig. 20a). López-Vinent et al., (2019) mostraram a importância da intensidade de radiação para o processo foto-Fenton na degradação da Difenilamina (DPH), utilizando lâmpadas de LED UVA.

As variáveis [H₂O₂] e [Fe] apresentaram sinais negativos, ou seja, diminuindo as concentrações destas variáveis, maior será a % de mineralização. As variáveis DR e Tempo apresentaram sinais positivos, onde a eficiência da mineralização aumenta quando há um incremento de DR e Tempo. Com o aumento da DR e consequentemente IR, aumenta a geração de OH• e portanto, uma quantidade menor de H₂O₂ será necessária, diminuindo o consumo de reagentes (GIANNAKIS *et al.*, 2016).

Quando temos o Fe na concentração mais alta [15 mg L⁻¹], o tempo de irradiação e a IR podem ser menores sem gerar prejuízo na % de mineralização (REINA *et al.*, 2018).

Figura 20. Gráfico de Pareto (a) e Valores Previstos versus Observados (b) experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de mineralização.





Na figura 20b, é apresentado o gráfico dos valores previstos versus valores observados. O modelo matemático mostrou que os experimentos foram adequados, pois seguiram a tendência dos valores previstos, ficando próximos da linha vermelha, com $R^2 = 0,9294$.

Para a interação estatisticamente significativa (2by3) foi elaborado o gráfico de superfície de resposta da % de mineralização entre as variáveis Fe x DR (Fig. 21a).

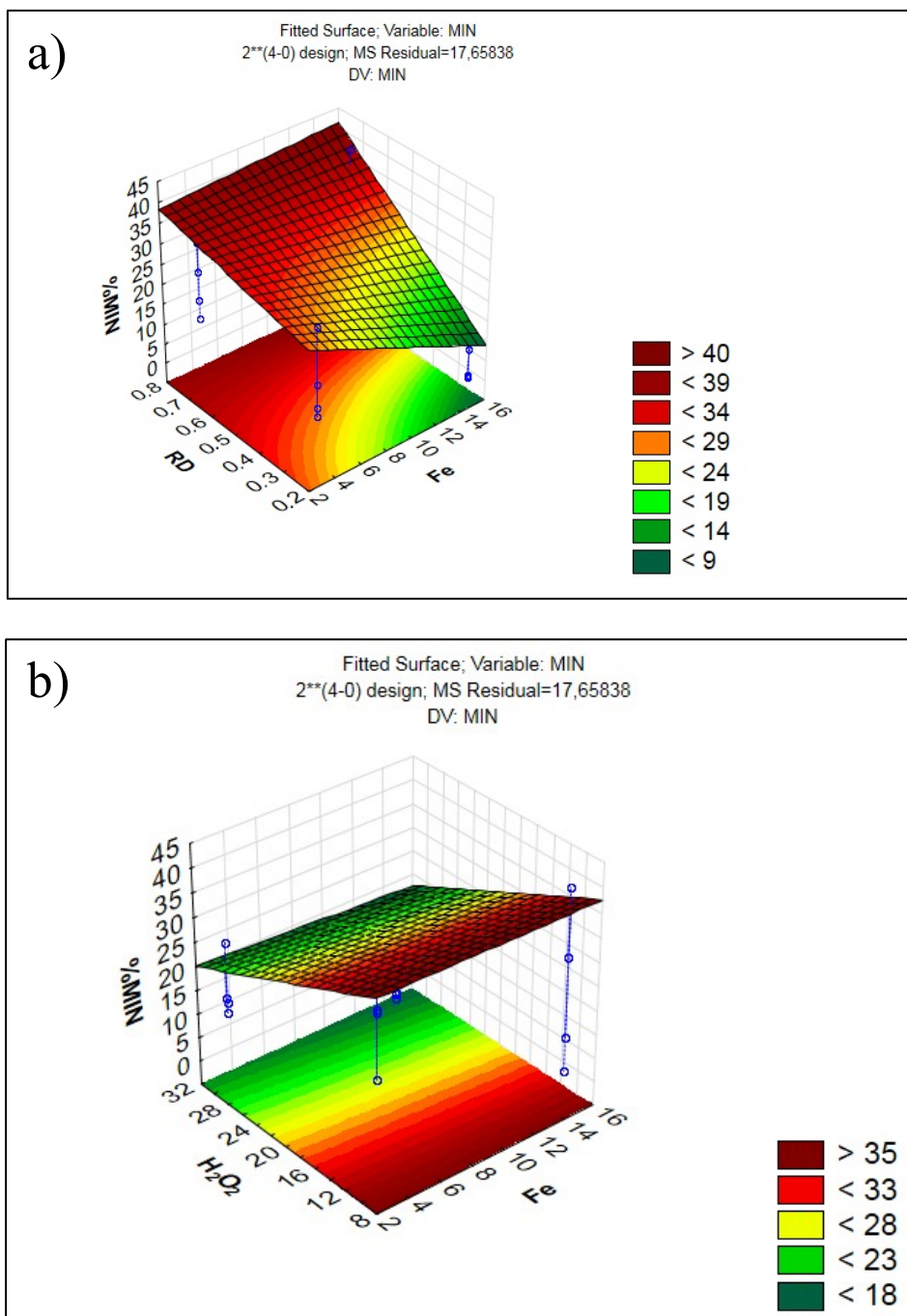
A interação entre Fe e DR apresenta sinergismo, sendo observado que aumentando DR, e aumentando a concentração de Fe, há um aumento na eficiência da mineralização. DR acelera o processo de redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e a decomposição do H_2O_2 , conseqüentemente, gerando mais $OH\cdot$ em solução, mineralizando com maior eficiência a matéria orgânica presente no efluente (CAVALCANTE *et al.*, 2013; DA ROSA *et al.*, 2019).

Para compreender melhor o comportamento das variáveis Fe e H_2O_2 , também foi gerado um gráfico de superfície de resposta para as variáveis Fe x H_2O_2 (Fig. 21b), onde observamos a contribuição do H_2O_2 para o aumento da mineralização quando sua concentração é diminuída.

Os coeficientes de regressão estimados foram usados para gerar um modelo empírico da eficiência da % mineralização (%MIN), considerando as variáveis e suas relações mútuas.

$$\%MIN = 16,9289 - 10,2337[H_2O_2] - 7,4188[Fe] + 11,9437[DR] + 8,3087[Tempo] + 7,9837[Fe].[DR]; R^2=0,9294.$$

Figura 21. Gráficos de Superfície de Resposta da % da Mineralização para as relações entre (a) $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{DR}]$ e (b) $[\text{Fe}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$.



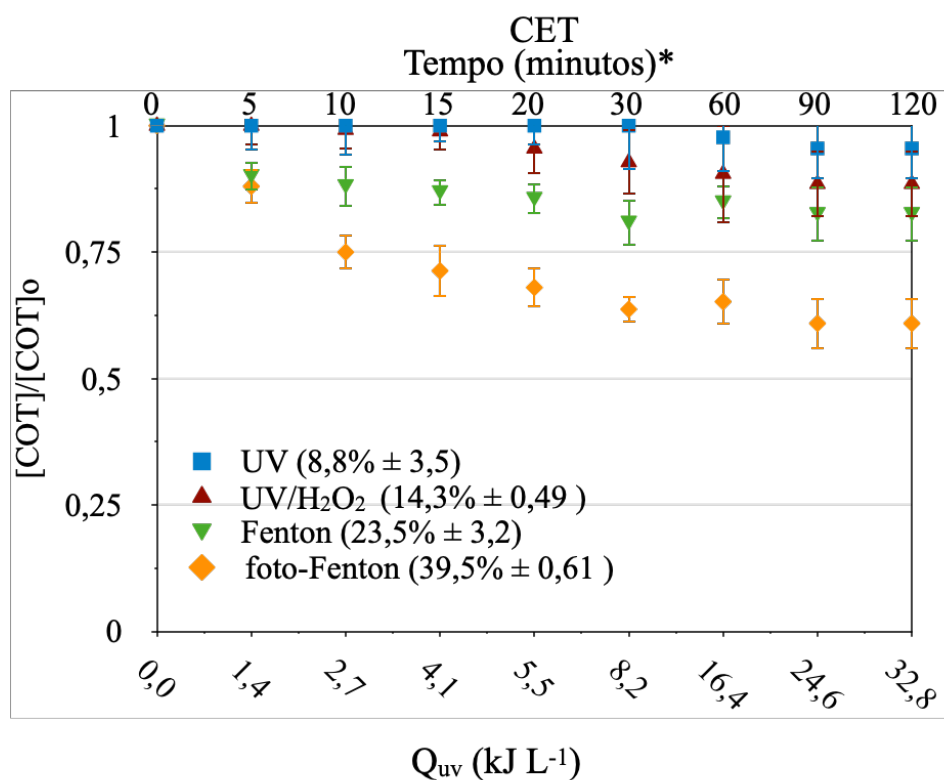
8.4. Mineralização da matéria orgânica e Degradação do DCF e DCF+CET em efluente anaeróbio

Após o planejamento experimental fatorial 2^4 com o EF-CET, foi aplicado a melhor condição estudada (ensaio 15, Tab. 9) para o efluente enriquecido com o fármaco DCF (EF-

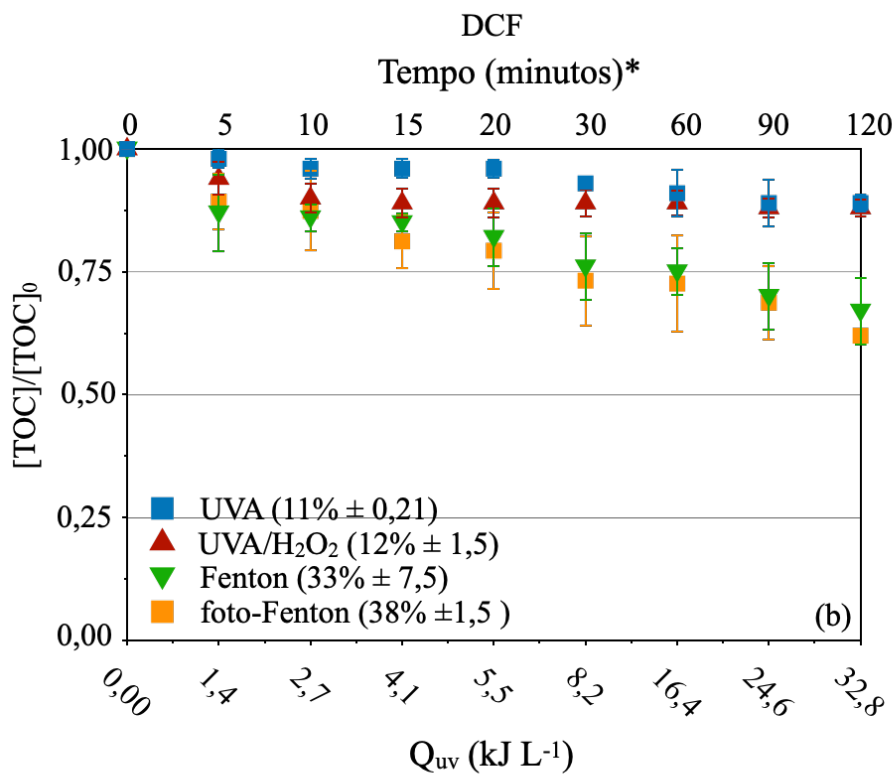
DCF) e para o efluente enriquecido com a mistura DCF+CET (EF-DCF+CET). Foram realizados os processos Fenton e foto-Fenton. UVA e UVA/H₂O₂ foram utilizados como “branco”. As reações foram realizadas em triplicata (Fig. 21 e Fig. 22).

Entre os processos oxidativos realizados com EF-CET (Fig. 22a), EF-DCF (Fig. 22b) e EF-DCF+CET (Fig. 22c), o processo foto-Fenton alcançou melhor desempenho na mineralização da matéria orgânica. Ficou evidenciado que as variáveis Fe, H₂O₂ e IR contribuíram para aumentar a % de mineralização (Fig. 22 a, b e c) e a % de degradação (Fig. 23 a, b e c). A regeneração do Fe²⁺ e a absorção da radiação UV pelo H₂O₂ contribuem para a formação de OH•, que atacam os compostos orgânicos aumentando a % de mineralização e a degradação dos fármacos no efluente (GHANBARI *et al.*, 2021).

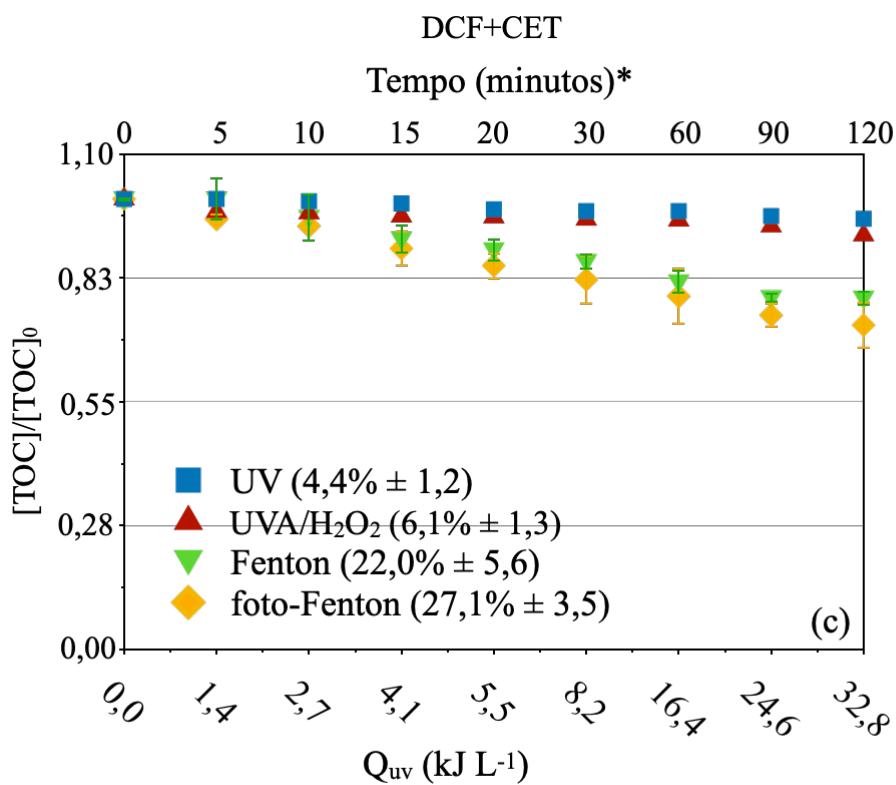
Figura 22. Mineralização do EF-CET (a), EF-DCF (b) e EF-DCF+CET (c) pelos POAs. A barra de erros em cada coluna representa o desvio padrão das amostras em cada tempo de coleta.



* Tempo em minutos para o processo Fenton (ausência de luz)



* Tempo em minutos para o processo Fenton (ausência de luz)



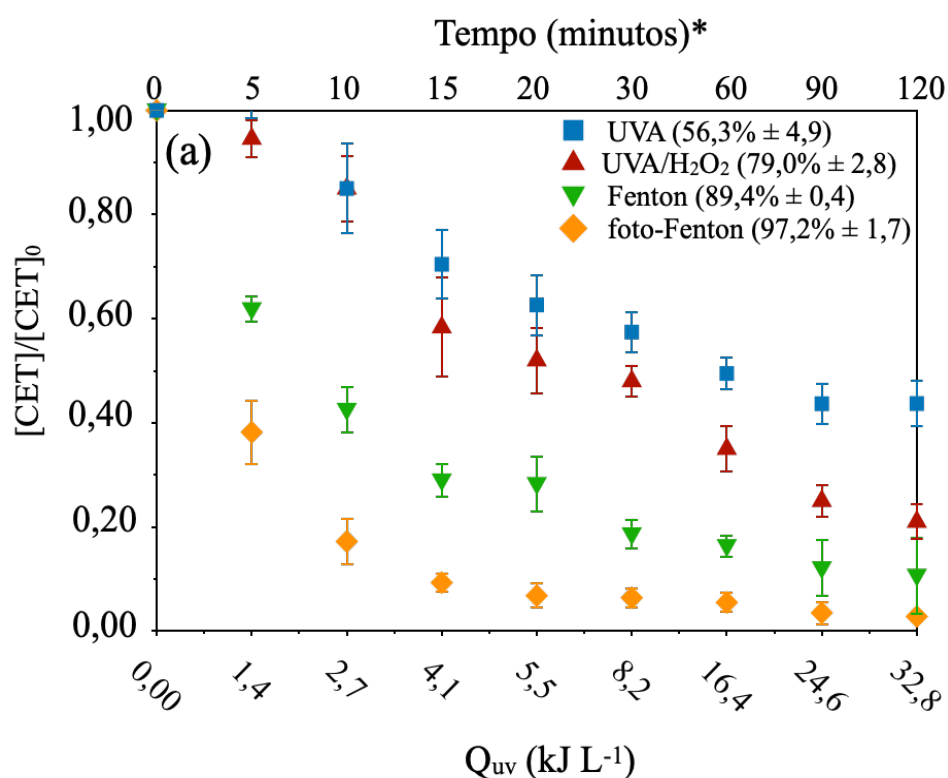
* Tempo em minutos para o processo Fenton (ausência de luz)

A mineralização do EF-CET ($39,5\% \pm 0,61$) (Fig. 22a) e EF-DCF ($38\% \pm 1,5$) (Fig. 22b) pelo processo foto-Fenton foi maior que a mineralização na mistura EF-DCF+CET ($27,1\% \pm 3,53$) (Fig. 22c), evidenciando que a carga orgânica maior dificulta a transformação desses compostos em CO_2 e H_2O (HERGHELEGIU *et al.*, 2018).

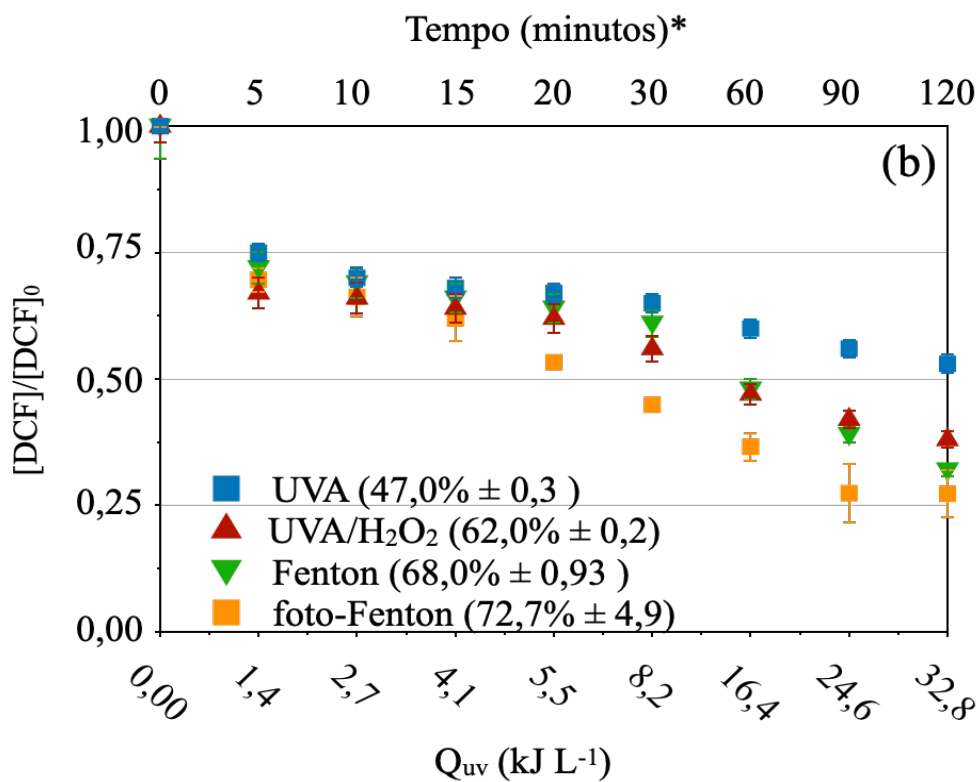
A luz foi um fator fundamental, pois quando comparamos o Fenton com o foto-Fenton foi verificado um aumento na % de mineralização (Fig. 22a, b, c). A mineralização e degradação do EF-DCF (Fig. 22b e 23b) e do EF-DCF+CET (Fig. 22c e 23c) foram menores que as porcentagens de mineralização e degradação do EF-CET (Fig. 22a e 23a) em todos os processos utilizados. Resultados semelhantes também foram obtidos por (SACCO *et al.*, 2020), que obteve % de mineralização e degradação de CET maiores que o DCF quando os fármacos foram submetidos a uma degradação com diferentes fotocatalisadores sob luz UV.

Isto deve-se a presença de agentes sequestrantes do $\text{OH}\cdot$, como Cl e N na estrutura da molécula do DCF, pois segundo Domènech e colaboradores (2001) e Luna e colaboradores (2012), aumentam os efeitos sequestradores dos $\text{OH}\cdot$ inibindo o processo e diminuindo a porcentagem de degradação, mas ainda assim, foi obtido uma porcentagem de degradação para o CET, 72,7% para o DCF e 66,0% para DCF+CET.

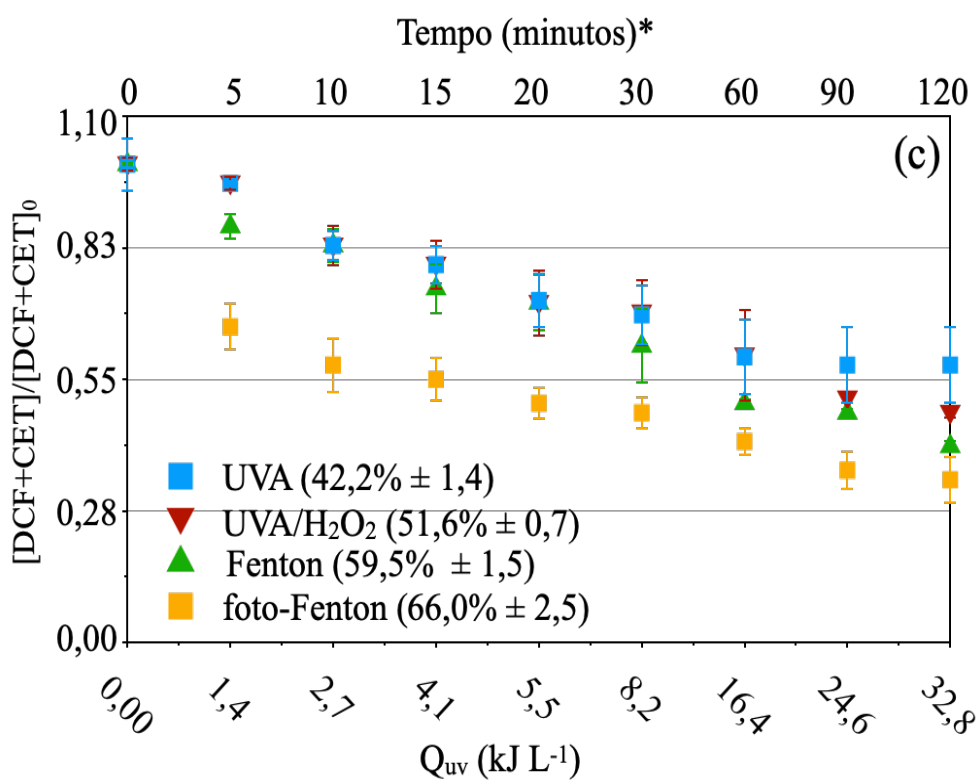
Figura 23. Degradação do CET(a), DCF(b) e DCF+CET(c) no efluente doméstico urbano pelos POAs.



* Tempo em minutos para o processo Fenton (ausência de luz)



* Tempo em minutos para processo Fenton (ausência de luz)



* Tempo em minutos para o processo Fenton (ausência de luz)

Em estudo de degradação da prednisolone, (DÍEZ *et al.*, 2018) mostrou que o processo foto-Fenton atingiu 95% de degradação em comparação com a UV fotólise que atingiu somente 11%. Valores muito próximos apresentados neste estudo.

Também podemos considerar que quando aumentamos a carga orgânica (EF-DCF+CET), a eficiência de degradação diminui. O aumento na quantidade de espécies intermediárias formados tanto pelo aumento da concentração quanto pela interação entre os contaminantes, competem com os radicais oxidativos (QUEIRÓS *et al.*, 2015).

8.5. Resultados dos Parâmetros Físico-Químicos após os tratamentos

Na tabela 10 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas dos efluentes antes e após os tratamentos. Antes dos tratamentos as amostras foram nomeadas como EF (Efluente secundário sem adição de fármaco), EF-CET, EF-DCF e EF-DCF+CET (Efluente secundário com adição dos fármacos Cetoprofeno, Diclofenaco e Diclofenaco+Cetoprofeno, respectivamente). Após os tratamentos, as amostras foram rotuladas com o nome do referido processo oxidativo e seus respectivos fármacos (Exemplo – UVA-CET se refere ao processo oxidativo UVA aplicado ao efluente com adição de cetoprofeno, portanto a sigla é UVA-CET; e assim foram rotuladas todas as amostras de efluentes após os tratamentos com os processos oxidativos). Os parâmetros físico-químicos foram importantes para verificar se os tratamentos foram eficientes na remoção dos micropoluentes e se os efluentes estão atendendo a legislação CONAMA 430/2011.

Tabela 10- Resultados de parâmetros físico-químicos de efluentes com fármacos e pós-tratamentos com POAs. (n=3)

Amostras	Condutividade (mS cm ⁻¹)	Turbidez (NTU)	DQO (mg L ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)	Mineralização (%)	Degradação (%)	Eficiência (%)		
							Turbidez	DQO	DBO
EF	1,8 ± 0,1	45,0 ± 1,2	229,5 ± 7,5	95,0 ± 5,5	-	-	-	-	-
EF-CET	2,9 ± 0,0	21,5 ± 7,8	293,0 ± 8,1	55,9 ± 7,2	-	-	-	-	-
EF-DCF	3,0 ± 0,1	21,5 ± 7,8	208,0 ± 6,8	56,6 ± 8,4	-	-	-	-	-
EF-DCF+CET	3,1 ± 0,2	21,5 ± 7,8	338,1 ± 7,6	57,0 ± 6,6	-	-	-	-	-
UVA-CET (branco)	2,8 ± 0,1	10,2 ± 2,3	128,0 ± 4,3	72,0 ± 5,8	8,8 ± 3,5	56,3 ± 4,9	52,6	56,3	-
UVA-DCF (branco)	3,3 ± 0,1	14,1 ± 1,9	160,0 ± 3,8	30,0 ± 3,5	11,0 ± 0,2	47,0 ± 0,3	34,4	23,1	47,0
UVA-DCF+CET (branco)	2,1 ± 0,2	20,0 ± 2,0	256,0 ± 6,3	84,0 ± 5,2	4,4 ± 1,2	42,2 ± 1,4	7,0	24,3	-
UVA/H ₂ O ₂ CET (branco)	1,4 ± 0,3	9,9 ± 4,5	228,7 ± 5,4	133,4 ± 4,9	14,3 ± 0,5	79,0 ± 2,8	54,0	21,9	-
UVA/H ₂ O ₂ DCF (branco)	3,4 ± 0,9	12,5 ± 3,6	144,0 ± 4,5	27,5 ± 2,8	12,0 ± 1,5	62,0 ± 0,2	41,9	30,8	51,4
UVA/H ₂ O ₂ – DCF+CET (branco)	1,6 ± 0,4	22,7 ± 0,9	240,0 ± 4,2	36,0 ± 2,2	6,1 ± 1,3	51,6 ± 0,7	-	29,0	36,8
Fenton -CET	1,7 ± 0,1	4,7 ± 1,7	103,0 ± 2,2	58,2 ± 2,6	23,5 ± 3,2	89,4 ± 0,4	78,1	64,8	-
Fenton -DCF	1,5 ± 0,2	4,7 ± 0,8	144,0 ± 2,1	22,5 ± 1,3	33,0 ± 7,5	68,0 ± 0,9	78,1	30,8	60,2
Fenton- DCF+CET	2,2 ± 0,2	25,0 ± 4,2	200,0 ± 3,1	40,0 ± 0,7	22,0 ± 5,7	59,5 ± 1,5	-	40,8	29,8
FF-CET	8,7 ± 0,2	4,6 ± 1,7	65,0 ± 1,2	20,0 ± 2,4	39,5 ± 6,5	97,2 ± 1,1	78,6	77,8	64,2
FF-DCF	9,2 ± 0,1	2,0 ± 0,9	80,0 ± 0,9	16,0 ± 1,8	38,0 ± 1,5	72,7 ± 4,9	90,7	61,5	71,7
FF-DCF+CET	9,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	80,0 ± 1,3	20,0 ± 1,5	27,1 ± 3,5	66,0 ± 2,5	97,2	76,3	64,9

FF-CET = foto-Fenton do EF-CET; FF-DCF = foto-Fenton do EF-DCF; FF-DCF+CET = foto-Fenton do EF-DCF+CET.

A turbidez está relacionada com a quantidade de sólidos e contaminantes que podem diminuir a capacidade de absorção de luz (SEIBERT *et al.*, 2017). A presença de radiação UVA de luz negra influenciou significativamente para o aumento da % de remoção da turbidez comparando com os resultados de % de remoção nos processos Fenton (ausência de luz). Houve remoção de 79, 91 e 97% (Tab. 10) na turbidez do efluente para os tratamentos FF-CET, FF-DCF e FF-DCF+CET, respectivamente. DQO e DBO estão relacionados com a matéria orgânica dissolvida no efluente. A mineralização é a decomposição da matéria orgânica em CO₂ e H₂O. Todas as variáveis, Fe²⁺, H₂O₂, DR e o tempo de experimento foram importantes para melhorar as características físico-químicas do efluente, onde estas variáveis foram estatisticamente significativas para a mineralização. O processo foto-Fenton (FF) foi o mais eficiente apresentando altas porcentagens de remoção de DQO e DBO. Para a DQO houve 78, 62 e 78% de remoção de carga orgânica para FF-CET, FF-DCF e FF-DCF+CET, respectivamente (Tab. 10). Souza e colaboradores (2021) mostraram alta eficiência da reação de FF para a remoção de DQO em efluente têxtil.

Para o parâmetro DBO, os processos FF atingiram o limite estabelecido pelo CONAMA 430/2011 (abaixo de 20 mg L⁻¹) apresentando remoção de 64% (FF-CET), 72% (FF-DCF) e 65% (FF-DCF+CET). Com estes valores de DBO, o efluente pode ser indicado para reuso.

Comparando os resultados de DQO e DBO das reações de Fenton com as reações de FF neste estudo, foi observado um aumento na porcentagem de remoção destes parâmetros quando o efluente foi tratado pela reação de FF. Isso pode ser explicado porque a reação de Fenton (FENTON, 1894) (Eq. 28) pode ser significativamente melhorada pela incorporação da irradiação (ultravioleta ou visível), que caracteriza o processo FF. Este método permite a regeneração fotoquímica de íons Fe²⁺ (Eq. 29), resultando em maior degradabilidade dos compostos, uma vez que os íons Fe²⁺ atuam como catalisadores na formação de radicais hidroxila, proporcionando maior degradação dos poluentes (AMETA *et al.*, 2018).



Mesmo diminuindo a % de degradação e mineralização do processo foto-Fenton no efluente com DCF+CET (FF-DCF+CET) (Tab. 10), este decaimento não afetou os parâmetros físico-químicos e o processo FF foi o POA utilizado neste trabalho com maior eficiência para

melhorar a qualidade do efluente, atendendo os padrões de lançamento de efluentes, de acordo com CONAMA 430/2011.

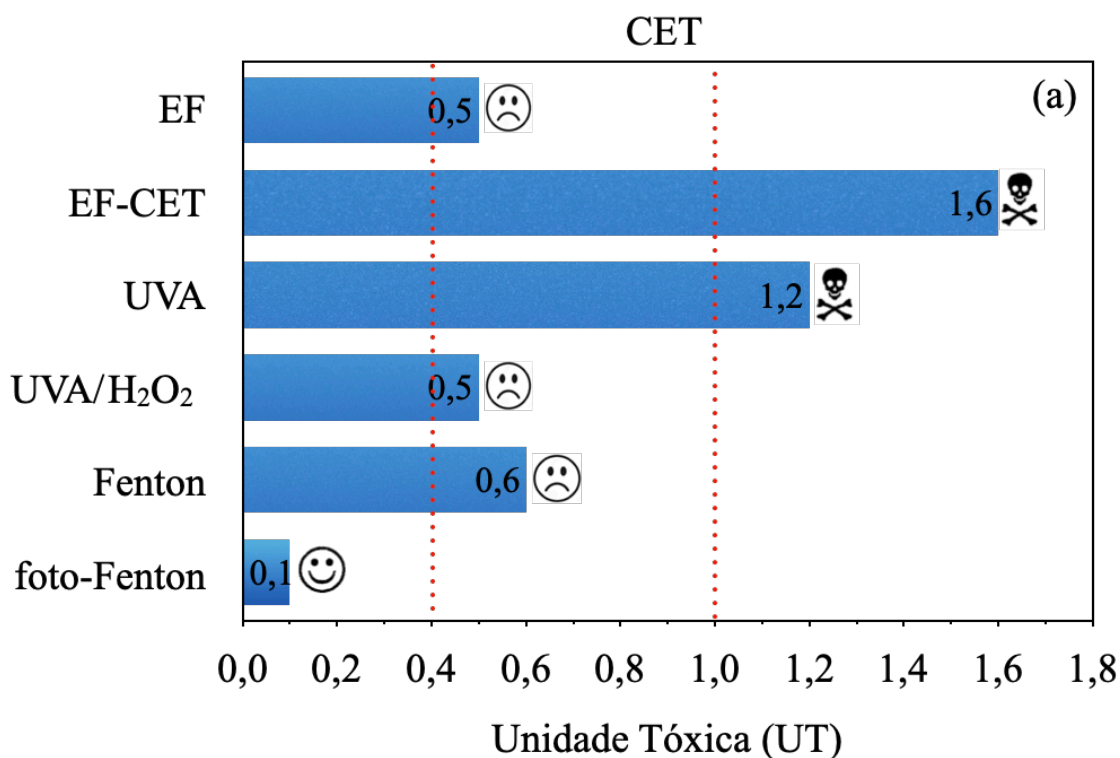
8.6. Ecotoxicidade em *Artemia sp.* e *Lactuca sativa*

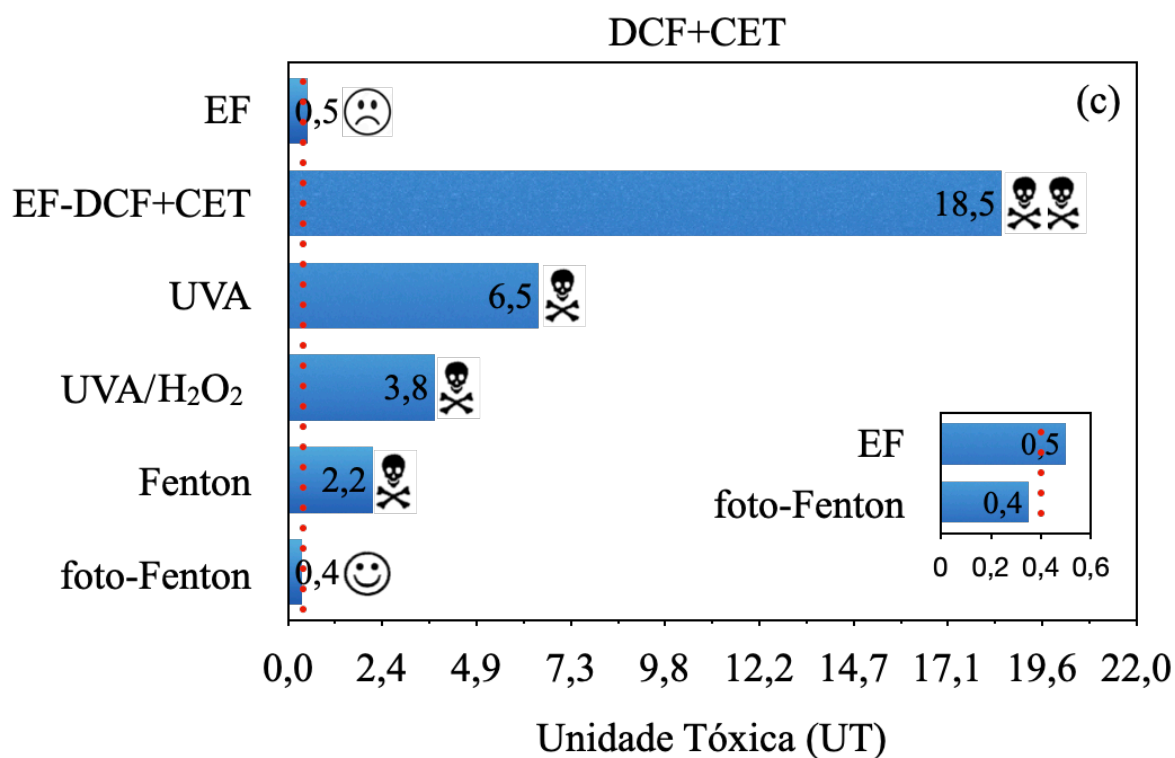
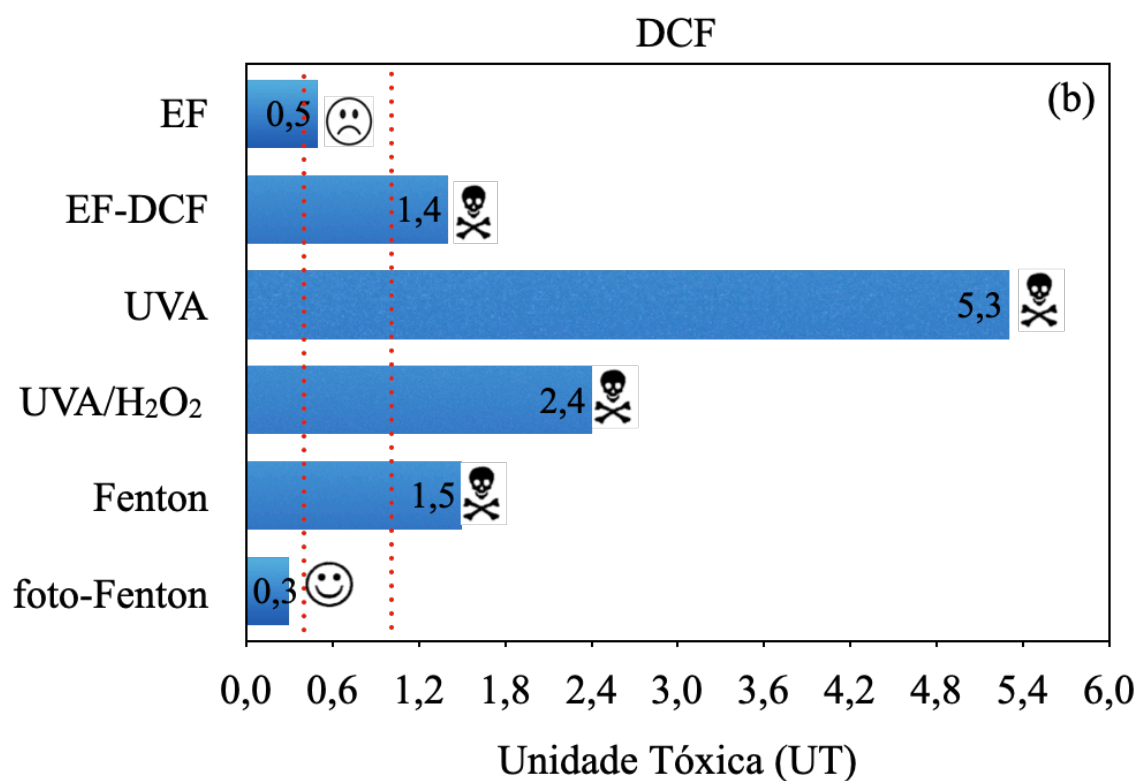
8.6.1. *Artemia sp.*

Artemia sp. foi empregado para avaliar a toxicidade da solução inicial do efluente pós-reator UASB (EF), 25 mg L⁻¹ de CET (EF-CET), 25 mg L⁻¹ de DCF (EF-DCF) e 12,5 mg L⁻¹ de CET + 12,5 mg L⁻¹ de DCF (EF-DCF+CET), bem como as soluções tratadas pelos processos oxidativos avançados UVA, UVA/H₂O₂, Fenton e FF para o CET, DCF e DCF+CET. Após os ensaios foi possível calcular a Unidade Tóxica (UT).

A figura 24 mostra os resultados obtidos para *Artemia sp.*, com níveis de toxicidade expressos em unidades tóxicas (UTs), calculados como $UT = (1 / CL_{50}) \times 100$, onde CL₅₀ é a concentração que causa mortalidade de metade dos organismos testados.

Figura 24. UT e classificação da toxicidade do efluente após tratamento com POAs frente ao bioindicador *Artemia sp.* *Classificação segundo Persoone et al. 2003. **valores com significância *p-value* ($p < 0,05$).





*Classificação segundo Persoone et al. 2003. valores com significância p-value ($p < 0,05$).

😊 Sem toxicidade aguda; ☹️ Toxicidade aguda leve;

☠️ Toxicidade aguda; ☠️☠️ Toxicidade aguda alta; ☠️☠️☠️ Toxicidade aguda muito alta

O processo Fenton reduziu a toxicidade em *Artemia* sp. do EF-CET (Fig. 24a), mas não o suficiente para torná-lo atóxico, indicando que as degradações do CET não geram substâncias tóxicas e quanto maior a % de degradação, menos tóxico é o efluente. Somente o FF foi capaz de eliminar a toxicidade inicial do EF-CET, com remoção de 94% de toxicidade.

Este decaimento da toxicidade é consistente com LAPERTOT e colaboradores (2007), que demonstrou uma diminuição na toxicidade dos efluentes quando foi aplicado o processo FF. Na figura 24b, UVA, UVA/H₂O₂ tornaram o efluente EF-DCF mais tóxico, indicando que a radiação UV gerou substâncias mais tóxicas do que as inicialmente presentes (ALHARBI *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2017).

Semelhante a UVA e UVA/H₂O₂, a reação de Fenton também aumentou a toxicidade do efluente inicial (EF-DCF) após o tratamento (Fig. 24b). O processo FF removeu 79% da toxicidade, diminuindo a UT de 1,4 para 0,3, tornando o efluente sem toxicidade aguda (Fig. 24b). O mesmo ocorreu com a mistura EF-DCF+CET (Fig. 24c), onde somente o processo FF foi capaz de reduzir a toxicidade em 97%, para um nível classificado como não tóxico (UT = 0,4). No caso da mistura EF-DCF+CET, podemos observar que a interação do DCF com o CET produziu subprodutos de degradação mais tóxicos (CLEUVERS, 2004) nas reações de UVA, UVA/H₂O₂ e Fenton (Fig. 24c), evidenciando a importância de POAs eficientes para a degradação e remoção dos compostos farmacêuticos, visto que estes compostos se encontram misturados nos efluentes tratados das estações de tratamento. O CET e o DCF estão entre os AINEs com maior risco de interações medicamentosas podendo causar efeitos adversos (LIMA *et al.*, 2016).

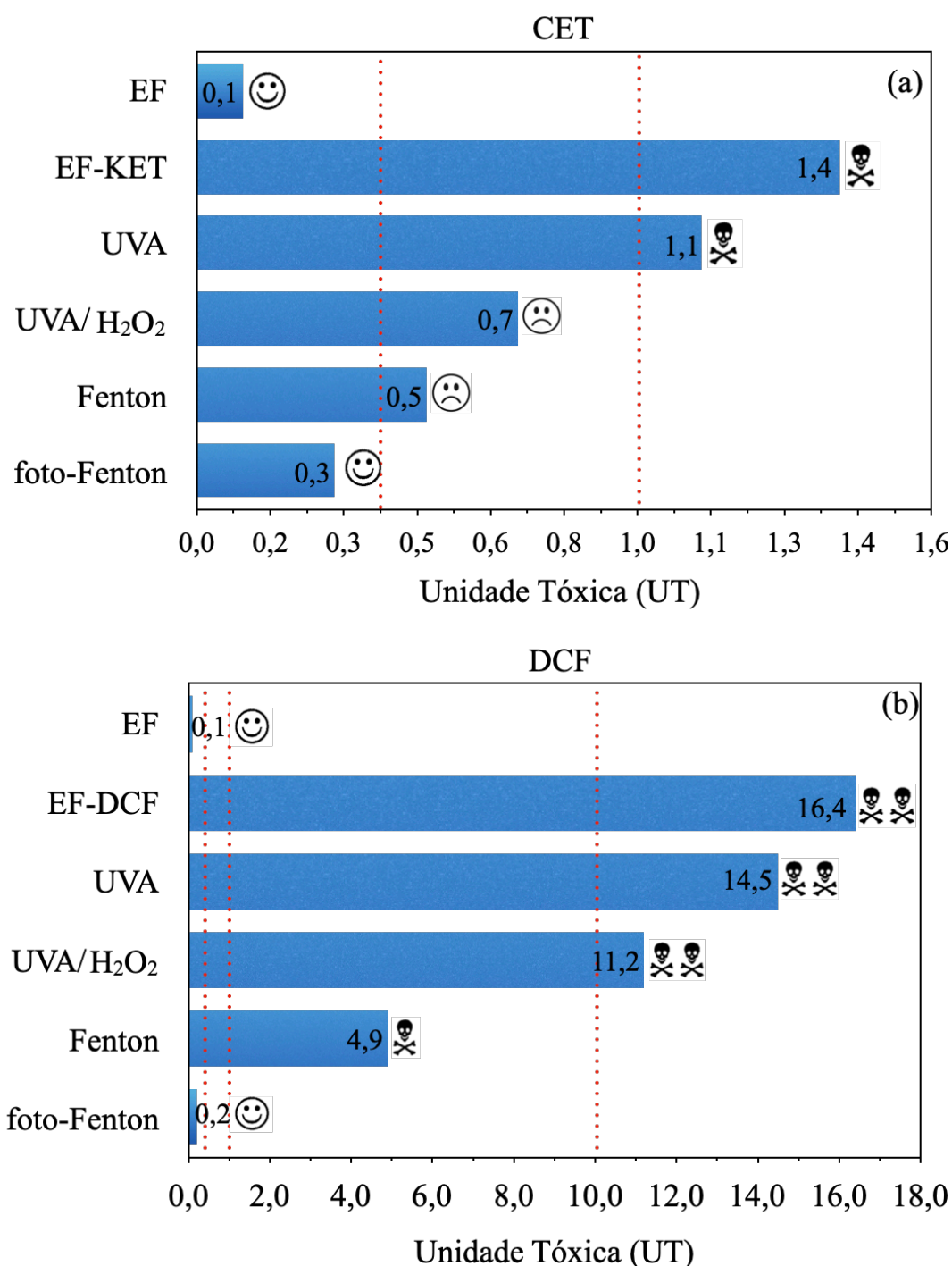
A avaliação da toxicidade dos subprodutos gerados pelos POAs é de extrema importância, principalmente em processos que não levam à mineralização total do composto alvo, pois subprodutos mais tóxicos do que a substância original pode resultar ao final do processo (SILVA *et al.*, 2016) e complementam as análises físico-químicas da qualidade das águas residuárias, bem como fornecem uma compreensão mais profunda do desempenho do tratamento (PINTO *et al.*, 2021). O teste de toxicidade aguda é normalmente a primeira etapa na investigação de toxicidade (MOVIA *et al.*, 2020). Larvas do microcústáceo *Artemia* sp. têm sido amplamente utilizadas porque são fáceis de manusear e mostram uma resposta aguda de toxicidade a poluentes persistentes (DE MELO DA SILVA *et al.*, 2016; MARKOVIĆ *et al.*, 2015).

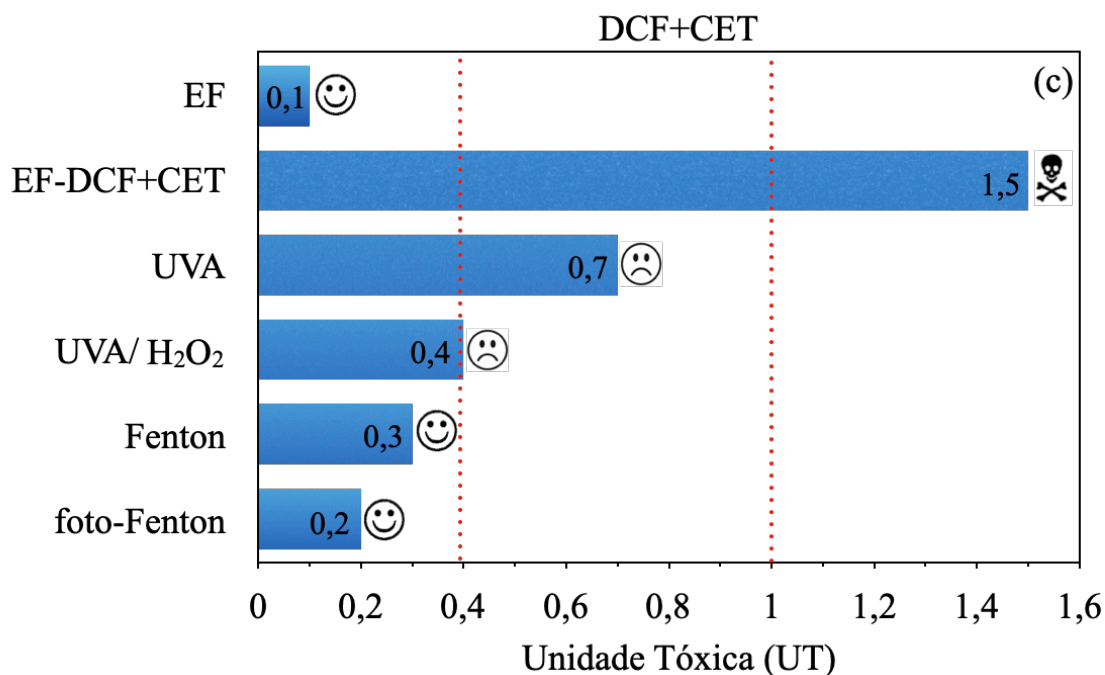
8.6.2. *Lactuca sativa*

A porcentagem de germinação das sementes do controle negativo ficou acima de 90% (95 a 97%) havendo baixa variabilidade no alongamento das radículas no controle positivo. O coeficiente de variação (CV) das radículas no controle positivo foi menor que 30% (CV=18 a 22%), indicando que os ensaios foram válidos (SOBRERO E RONCO, 2004).

A figura 25 mostra os resultados obtidos para *Lactuca sativa*, com níveis de toxicidade expressos em unidades tóxicas (UTs), calculados como $UT = (1 / CI_{50}) \times 100$, onde CI_{50} é a concentração que inibe o crescimento da metade das sementes testadas.

Figura 25. UT e classificação da toxicidade do efluente após tratamento com POAs no EF-CET (a), EF-DCF (b), EF-DCF+CET (c) frente ao bioindicador *Lactuca sativa*.





😊 Sem toxicidade aguda; 😞 Toxicidade aguda leve;
 ☠ Toxicidade aguda; ☠☠ Toxicidade aguda alta; ☠☠☠ Toxicidade aguda muito alta

*Classificação segundo Persoone et al. 2003. valores com significância p-value ($p < 0,05$).

Na figura 25a, observamos que o processo UVA/H₂O₂ diminuiu a UT do EF-CET em 50% (UT=1,4 para 0,7). O processo Fenton deixou o efluente com leve toxicidade (UT=0,5) e o processo FF anulou a toxicidade (UT=0,3), removendo 79%, levando o efluente a uma toxicidade com UT<0,4, como recomenda (PERSOONE *et al.*, 2003).

Para o EF-DCF, na figura 25b, somente o processo FF foi capaz de remover 99% da toxicidade reduzindo a toxicidade aguda.

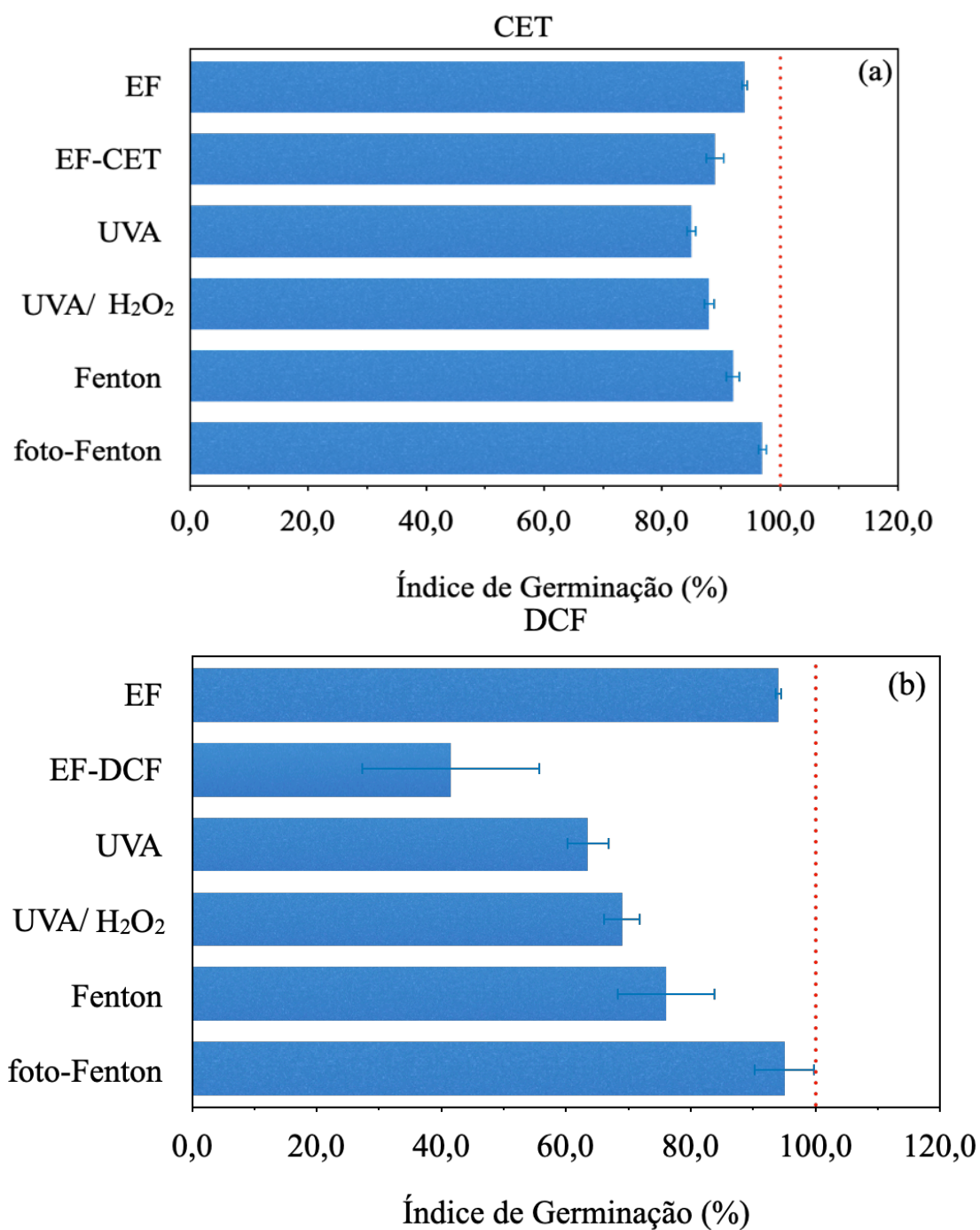
A figura 25c mostra que a interação entre os fármacos DCF+CET tornou o efluente menos tóxico que os efluentes enriquecidos com um único fármaco. O processo Fenton removeu 80% da toxicidade inicial do EF-DCF+CET, mas a eficiência do FF (87% de remoção; UT=0,2) foi ainda mais expressiva para as raízes de *Lactuca sativa*.

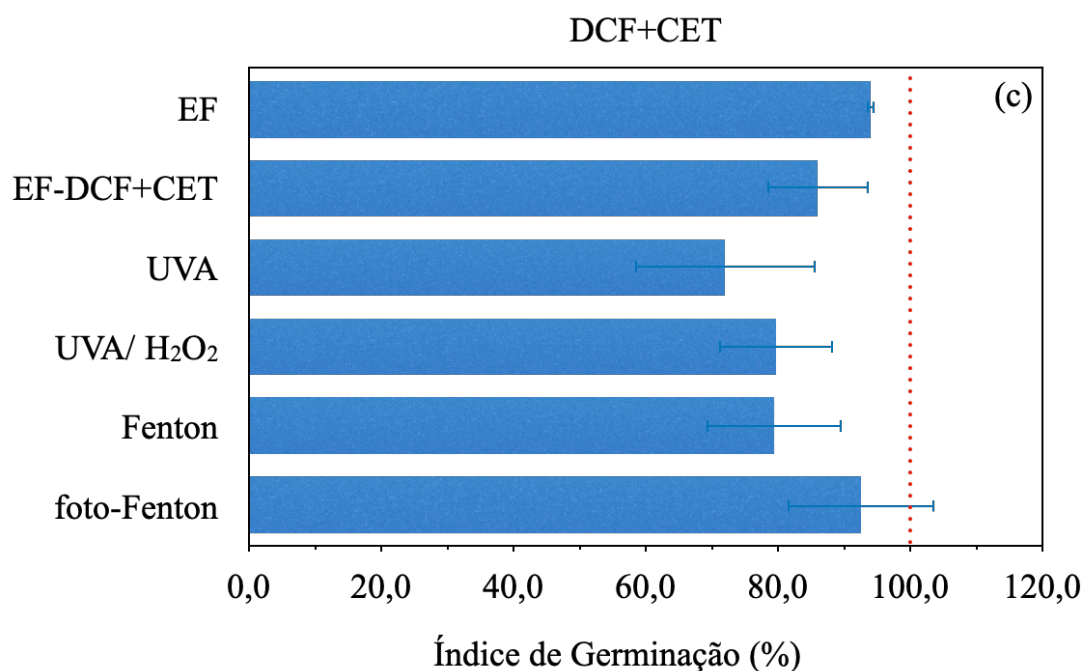
O Índice de Germinação (IG) é o índice de fitotoxicidade que combina a germinação da semente e o crescimento da raiz, refletindo portanto, uma estimativa mais completa da toxicidade e tem sido amplamente usado para avaliar a toxicidade na germinação de sementes e no alongamento das raízes (CARVALHO NEVES *et al.*, 2020).

Particularmente, IG tem sido usado para avaliar a toxicidade de efluentes domésticos (OUBANE *et al.*, 2020) e diversos outros efluentes, como têxtil (DÓRIA *et al.*, 2020) digestão

anaeróbico (VENEGAS *et al.*, 2018) e efluentes oleosos (KHOUNI *et al.*, 2020; LOUHICHI *et al.*, 2019). IG foi calculado para as amostras de efluente enriquecido com os fármacos antes e após os tratamentos com os POAs (Fig 26).

Figura 26. Índice de Germinação (%) do efluente após tratamento com POAs no EF-CET (a), EF-DCF (b), EF-DCF+CET (c) Linha vermelha tracejada é a referência da % de GI no controle negativo.





O efluente bruto (EF), o EF-CET e todos os tratamentos para o EF-CET mostraram valores de IG acima de 80% (Fig. 26a) o que indica que não houve efeito inibitório de acordo com Tiquia e colaboradores (1996). Podemos destacar a reação FF que apresentou $97 \pm 0,8$ % de IG, ficando mais próximo do controle negativo (linha vermelha em 100%).

Na figura 26b, somente o processo FF foi capaz de reduzir a toxicidade e aumentar o IG para acima de 80%. Portanto, o FF se mostrou o melhor processo, o que foi indicado pelo aumento no valor de IG (42% para 95%) em relação ao EF-DCF, após 120 minutos de tratamento.

O processo FF (Fig. 26c) também se mostrou o mais eficiente para redução da toxicidade ($92,5\% \pm 11,1$), porque não houve efeito inibitório significativo no crescimento das raízes. Todos os outros processos oxidativos avançados realizados nos efluentes enriquecidos com DCF+CET se mostraram tóxicos, pois indicaram valores de IG abaixo de 80% (Fig. 26c). Estes resultados apresentam conformidade com estudos de NEVES *et al.*, 2020, que mostraram a eficiência do processo FF na redução da fitotoxicidade em *Lactuca sativa*, para a degradação de fenol em efluente doméstico.

Confrontando os resultados de toxicidade, tanto em *Artemia* sp. quanto em *Lactuca sativa*, com os resultados dos parâmetros físico-químicos foi verificado que a alta eficiência de remoção da toxicidade dos efluentes com os fármacos pelo processo FF também está de acordo com as % de remoção de DQO (OUBANE *et al.*, 2020), comprovando que a alta quantidade de matéria

orgânica influencia na toxicidade do efluente e quando o processo FF reduziu a matéria orgânica a partir de 60% de remoção, já foi possível obter um efluente sem características tóxicas

9 CONCLUSÕES

No presente capítulo (1), foi comprovada a eficiência do processo foto-Fenton para a degradação e mineralização usando radiação UV-A de luz negra em uma matriz de efluente anaeróbio pós-tratado com reator UASB, enriquecido com os produtos farmacêuticos CET, DCF e a mistura DCF+CET.

Com 15 minutos de tratamento, mais de 85% do fármaco CET já tinham sido removidos, portanto recomendamos a utilização de 15 mg L^{-1} de Fe^{2+} , 10 mg L^{-1} de H_2O_2 , $\text{IR} = 0,39 \text{ kWcm}^{-2}$, tempo de 15 minutos, com fluxo de $12,7 \text{ L min}^{-1}$.

A possibilidade de operar com diferentes quantidades de lâmpadas acionadas permitiu observar a importância da dose de radiação para o processo de fotodegradação. Foi constatada uma dependência da porcentagem de mineralização e degradação em função da potência das lâmpadas utilizadas.

O planejamento experimental fatorial foi uma ferramenta estatística importante para otimizar os valores e concentrações das variáveis estudadas com menor número de experimentos, que permitiram maior eficiência de degradação e mineralização pelo processo foto-Fenton, o qual se mostrou como uma opção de tratamento eficiente para a remediação dos compostos farmacêuticos em efluentes reais.

Dos POAs utilizados, o foto-Fenton também foi o processo mais eficiente para a reduzindo a toxicidade em *Artemia* sp. e *Lactuca sativa*, e remoção dos parâmetros físico-químicos, concluindo que, para se obter um resultado confiável sobre a qualidade do efluente em relação aos contaminantes emergentes, além dos resultados das % de mineralização e degradação, é necessário avaliar também os parâmetros físico-químicos e a toxicidade dos efluentes tratados. Ressalta-se ainda a importância e vantagens da realização de ensaios ecotoxicológicos, utilizando mais de um bioindicador.

Os processos oxidativos avançados podem ser explorados como etapa de polimento de efluentes já pré-tratados com o objetivo final de reúso ou como etapa de tratamento terciário para facilitar processos subsequentes.

CAPÍTULO 2
REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES POR PROCESSOS DE
OZONIZAÇÃO E O₃/H₂O₂ EM EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
ESGOTO

10 INTRODUÇÃO

O reúso de águas residuárias é uma estratégia importante para a gestão dos recursos hídricos. Por esta razão, o processo de tratamento deve ser adequado, eliminando principalmente contaminantes emergentes (CEs) que possam ser tóxicos ao meio ambiente.

Vários métodos avançados de tratamento têm sido investigados para a remoção de CEs de águas residuárias, incluindo processos/tecnologias consolidados (adsorção de carvão ativado (AC), ozonização e membranas) e novos (como processos oxidativos avançados (POAs)) (RIZZO *et al.*, 2019).

Processos baseados em ozônio vem sendo utilizados em diversos países, sendo que 2015 havia mais de 3.000 estações de tratamento de água potável equipadas com desinfecção por ozônio (THOMPSON; DRAGO, 2015). Para tratamento de esgoto, estudos indicam que a ozonização, utilizada como tratamento terciário, pode remover aproximadamente 90% de CEs resistentes as etapas de tratamento anteriores (tratamento primário e secundário), tornando-se dessa maneira, uma tecnologia promissora da remoção desse tipo de poluente (HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019). Os processos de ozonização são cada vez mais usados em grande escala, especialmente na Suíça, devido à implementação de uma nova Lei de Proteção da Água em 2016, que regulamenta a remoção de CEs de águas residuárias urbanas (EGGEN *et al.*, 2014) e Alemanha (HOLLENDER *et al.*, 2009; VON GUNTEN, 2018)

O ozônio (O₃) é um forte oxidante capaz de reagir com substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no meio líquido, além disso, não são considerados fontes capazes de gerar poluição a partir de sua degradação (LASHUK; YARGEAU, 2021).

Um aspecto limitante da ozonização é que apesar de ele possuir forte desempenho de oxidação, ele tem baixo desempenho no processo de mineralização, tendo em vista que o processo degrada os compostos orgânicos originais em ácidos carboxílicos de cadeia curta, mas não completamente em água e gás carbônico, assim, podendo gerar substâncias mais tóxicas do que o composto a ser degradado. Para a segurança ambiental e da saúde humana, os efluentes tratados devem ser avaliados quanto ao seu potencial tóxico antes de serem lançados no meio ambiente. (SILVA *et al.*, 2021).

Uma estratégia adotada para melhorar esse processo é a adição de agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), pois o O₃ é rapidamente decomposto na presença de H₂O₂, e os poluentes sensíveis às reações com radicais (OH•) podem ser degradados no sistema O₃/H₂O₂ de forma mais eficaz (IKEHATA; LI, 2018).

Neste capítulo, o objetivo foi avaliar a eficiência do O_3 e O_3/H_2O_2 para a remoção dos fármacos CET, DCF e a mistura DCF + CET adicionados ao efluente anaeróbio pós-reator UASB de ETE, além de alcançar a maior eficiência na mineralização da matéria orgânica do efluente, melhorar os parâmetros físico-químicos e reduzir a toxicidade, analisando assim a influência do pH, das doses de O_3 , H_2O_2 e do tempo de experimento, através de delineamento experimental.

11 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar se os processos O_3 e O_3/H_2O_2 são eficientes na remoção de Cetoprofeno, Diclofenaco e a mistura DCF+CET em efluente anaeróbio pós-reator UASB de uma estação de tratamento de esgoto.

11.1. Objetivos Específicos

- a) Avaliar se a concentração de ozônio (O_3), a presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), as variações de pH e tempo da reação afetam a eficiência do processo, a partir de planejamento experimental fatorial;
- b) Avaliar se os processos de ozonização (O_3 e O_3/H_2O_2) promovem a mineralização e degradação do Cetoprofeno (CET), Diclofenaco (DCF) e a mistura DCF+CET.
- c) Avaliar se os processos de ozonização reduzem a toxicidade aguda dos fármacos CET, DCF e DCF+CET no efluente secundário frente aos bioindicadores *Artemia salina* e *Lactuca sativa*.
- d) Verificar se os processos melhoram a qualidade do efluente, garantindo o atendimento aos parâmetros físico-químicos previstos na legislação vigente.

12 MATERIAIS E MÉTODOS

12.1. Amostragem de efluentes e ensaios físico-químicos

Para os ensaios de ozonização, O_3 e O_3/H_2O_2 , o procedimento da coleta do efluente está descrito no Capítulo 1, seção 7.2, página 64 e a caracterização físico-química foi realizada conforme descritos no apêndice página 185.

12.2. Degradação do CET, DCF e DCF + CET em amostra de efluente anaeróbio por processo de ozonização (O_3 e O_3/H_2O_2)

Os experimentos foram realizados com amostras de efluente anaeróbio pós-reator UASB (secundário) da ETE Los Angeles. Em 300 mL de amostra de efluente secundário contendo 25 mg L^{-1} de CET (EF+CET) foi adicionado a uma proveta de 1L onde foi borbulhado O_3 a partir de um reator de ozônio (marca: OZONE&LIFE; modelo: O&L10.0RMSO2) com auxílio de um dispersor de bolhas, por um tempo de 30 minutos de experimento. Esta quantidade de fármaco, em mg L^{-1} , foi adicionada para permitir um estudo de degradação e mineralização, devido ao limite de detecção dos equipamentos utilizados, como analisador de Carbono Orgânico Total (COT) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Para o processo O_3/H_2O_2 , o peróxido de hidrogênio foi adicionado no início do experimento. O ozônio foi produzido *in situ* pelo reator de ozônio, operando por princípio de descarga em barreira dielétrica (12 kVmax), alimentado com oxigênio de alta pureza. As concentrações de O_3 (mg L^{-1}) foram definidas pelo ajuste do fluxo de oxigênio que atravessa a célula de produção do ozônio (indo de 0 a $4,0 \text{ L min}^{-1}$) e da posição do dosador (0 a 10).

As quantidades de H_2O_2 variaram entre 10 mg L^{-1} e 60 mg L^{-1} , o pH variou entre 3,0 e 10,0 e as concentrações de ozônio variaram entre 16 e 48 mg L^{-1} . Durante o tempo do experimento (30 minutos) foram coletadas alíquotas de 2 mL de amostra através de uma seringa graduada, nos tempos de reação selecionados (0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos) para posteriores análises de Carbono Orgânico Total (COT), pelo método NPOC, remoção da concentração de CET por CLAE, análises físico-químicas e ecotoxicidade. A figura 27 abaixo ilustra o esquema montado para a realização do experimento.

Figura 27. (a) Efluente antes do tratamento. (b) Processo de ozonização e/ou O_3/H_2O_2 (c) Efluente tratado após 30 minutos de experimento.



12.3. Determinação do Peróxido de Hidrogênio residual

A concentração de H_2O_2 residual foi monitorada por tiras analíticas de teste de peróxido (Test Peroxides, Merck Merckoquant). A concentração de peróxido de hidrogênio residual ficou abaixo de 2 mg L^{-1} ou foi ausente em todos os experimentos.

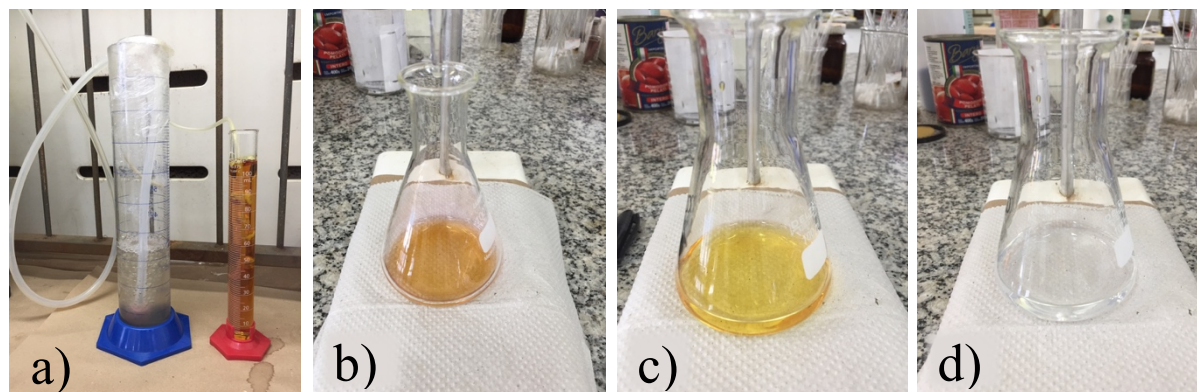
12.4. Determinação de Ozônio Residual por Iodometria

O método iodométrico é usado para determinar a concentração de ozônio em água. O ozônio pode oxidar o íon iodo em iodeto de potássio, de modo que é gerado iodo livre, que tem cor (Eq. 30). Tiosulfato de sódio e iodo livre reagem para gerar iodeto de sódio, de modo que a solução na reação é descolorida (Eq. 31). Uma solução de amido, que pode reagir com iodo livre para desenvolver a cor, é usada como indicador durante o teste (FENG *et al.*, 2022).



Para a quantificação do ozônio residual, o experimento de iodometria foi realizado conforme ilustrado na figura 28.

Figura 28. Experimento de Iodometria para a determinação de ozônio residual.



Fonte: própria autora

A mangueira do ozonizador foi inserida em uma proveta contendo 300 mL de efluente secundário. O ozonizador foi ligado e regulado a dosagem de ozônio desejada (O_3 total) e durante o tempo de 30 minutos (tempo dos experimentos) o ozônio não consumido era transferido por uma mangueira e borbuhlado em outra proveta contendo 100 mL de solução de KI 0,10 M (Fig. 28a).

Em seguida na solução de KI ozonizada foi adicionado 10 mL de solução de H_2SO_4 1 M. 10 mL desta solução foi adicionado em erlenmeyer (Fig. 28b). Após a homogeneização, a solução foi titulada com a solução padronizada de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 0,05 M (Fig. 28c). Próximo ao ponto de viragem foi adicionado 2 mL de solução de amido 1% para facilitar a visualização do ponto final da titulação (incolor) (Fig. 27d). Os ensaios foram realizados em triplicata e a quantidade de ozônio consumido foi calculada conforme equação 32.

Cálculos:

$$C_{(O_3)}(\text{mg L}^{-1}) = (A_{Na} \times B \times 24,00)/V_0 \quad \text{Equação 32}$$

Em que:

$C_{(O_3)}$ é a concentração de ozônio a ser medida, mg L^{-1} ;

A_{Na} é o volume consumido de tiosulfato de sódio na titulação, mL;

B é a concentração da solução de tiosulfato de sódio no teste, 0,025 M;

V_0 é o volume da amostra titulada, mL.

E o valor 24,00 é um fator de conversão para homogeneizar as unidades.

Para determinar a quantidade de ozônio consumido, foi utilizada a equação 33.

$$O_3 \text{ consumido} = O_3 \text{ total} - O_3 \text{ residual} \quad \text{Equação 33}$$

12.5. Avaliação da mineralização da matéria orgânica

Para analisar a mineralização da matéria orgânica presente no efluente foi utilizado um analisador de carbono, o qual a metodologia Carbono Orgânico Não Purgável (NPOC) foi descrita no capítulo 1, seção 7.3, página 64.

12.6. Avaliação da degradação de CET, DCF e DCF+CET

Para analisar a porcentagem de remoção dos fármacos CET, DCF e DCF+CET no efluente secundário através do processo O_3/H_2O_2 foi utilizado Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) conforme a metodologia descrita no capítulo 1, seção 7.4, página 65.

12.7. Planejamento Experimental Fatorial 2^4 para a degradação do CET por O_3/H_2O_2

Para a remoção do CET no efluente secundário pós-reator UASB, pelo processo O_3/H_2O_2 , foi aplicado um planejamento experimental fatorial 2^4 com adição de ponto central para investigar as variáveis que influenciaram na degradação do CET e na mineralização da matéria orgânica, a fim encontrar as condições experimentais que obtivesse maior % de degradação, maior % de mineralização e que não produzisse subprodutos tóxicos, com o menor consumo de reagentes. A eficiência da reação de ozonização é geralmente afetada pela concentração de H_2O_2 , pelo pH, pelo tempo experimental e pela dose de O_3 utilizada (MALVESTITI *et al.*, 2019; REAL *et al.*, 2009; RIZZO *et al.*, 2019).

Portanto, estes fatores foram escolhidos como variáveis independentes e a faixa de valores utilizados estão descritos na tabela 11, com tempo com máximo de 30 minutos de experimento. A faixa de limites aplicada para as quatro variáveis estudadas foi escolhida conforme ensaios preliminares realizados no laboratório e também em consulta na literatura (BAI *et al.*, 2016; DENG, 2020; KIM *et al.*, 2012; MALVESTITI *et al.*, 2019; XIANG *et al.*, 2021). Dezenove experimentos com triplicata no ponto central foram aleatoriamente gerados pelo software *Statistica Statsoft* versão 10.

Tabela 11- Níveis do planejamento fatorial 2^4 com adição de ponto central para o processo O_3/H_2O_2 .

Variáveis Independentes	Níveis		
	-1	0	+1
pH	3,0	6,5	10,0
[O ₃] (mg L ⁻¹)	16,0	32,0	48,0
[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	10,0	35,0	60,0
Tempo (min)	10,0	20,0	30,0

12.8. Ensaios de ecotoxicidade em *Artemia* sp. e *Lactuca sativa*

Os processos de tratamento capazes de degradar CEs podem produzir produtos de transformação tóxicos mais nocivos do que os produtos químicos originais. A ozonização oferece uma opção promissora com alta % de degradação e mineralização de compostos orgânicos. A avaliação ecotóxicológica das amostras tratadas serve como parâmetro final e de extrema importância para avaliar a eficiência do tratamento oxidativo (SILVA *et al.*, 2021), considerando, principalmente, os casos em que remoção total de COT não é alcançada, correndo risco da formação de subprodutos tóxicos ou até mais tóxicos que a amostra inicial (RIZZO *et al.*, 2019).

Os procedimentos dos ensaios de toxicidade estão descritos no capítulo 1, seção 7.9, página 70 (*Artemia* sp.) e página 71 (*Lactuca sativa*).

13 RESULTADOS E DISCUSSÕES

13.1. Ozônio Residual

A iodometria foi realizada em triplicata nos pHs 3,0, 6,5 e 10,0. O valor da média de ozônio residual foi de $2,6 \pm 1,2$ mg L⁻¹. Segundo a WHO (2019), a média permitida de ozônio residual em água potável é de 2,0 a 5,0 mg L⁻¹. A iodometria revelou que nas condições operacionais ajustadas não estava ocorrendo perdas significativas de concentração de ozônio e, portanto, o equipamento foi ajustado para fornecer as doses de ozônio estabelecidas no planejamento experimental.

13.2. Mineralização e Degradação do CET em efluente obtido por O₃/H₂O₂

O planejamento experimental fatorial 2⁴ foi utilizado para identificar os fatores que influenciam o processo de ozonização utilizando como variáveis o pH, a concentração de O₃, a concentração de H₂O₂ e o tempo do experimento. A tabela 12 mostra os experimentos que foram gerados aleatoriamente pelo software Statistica com as respectivas porcentagens dos resultados de mineralização e degradação.

Tabela 12- Resultados do Planejamento Experimental Fatorial 2⁴ para O₃/H₂O₂ em efluente secundário. (C) Pontos centrais

ENSAIOS	pH	[O ₃] (mg L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	Tempo (min)	MIN (%)	DEG (%)
7	3,0	48	60	10	37,80	61,50
18 (C)	6,5	32	35	20	42,10	56,91
16	10,0	48	60	30	13,00	55,80
6	10,0	16	60	10	23,60	59,30
8	10,0	48	60	10	7,60	30,10
14	10,0	16	60	30	31,80	80,00
4	10,0	48	10	10	23,80	42,80
15	3,0	48	60	30	42,90	79,80
19 (C)	6,5	32	35	20	39,20	54,30
9	3,0	16	10	30	53,10	26,70
2	10,0	15	10	10	22,90	76,20
12	10,0	48	10	30	37,00	72,80
10	10,0	16	10	30	45,00	92,00
1	3,0	16	10	10	43,20	8,30
13	3,0	16	60	30	61,80	47,80
5	3,0	16	60	10	53,24	34,00
11	3,0	48	10	30	37,40	54,80
3	3,0	48	10	10	30,45	32,00
17(C)	6,5	32	35	20	37,70	56,80

* A cor vermelha na tabela indica os melhores resultados de mineralização e degradação

A maior taxa de remoção de % de mineralização (45%) e % de degradação (92%) para o processo O_3/H_2O_2 foi obtida pelo ensaio 10, com adição de 10 mg L^{-1} de H_2O_2 e 16 mg L^{-1} O_3 em pH 10 e 30 minutos de experimento. Visto que o pH é um fator importante no tratamento de efluentes e o ajuste brusco levaria a um aumento de custo devido a quantidade de reagentes necessários, consideramos avaliar também os pontos centrais, que se encontram num pH mais próximo do neutro e mais próximos do pH do efluente. Em 30 minutos de experimento, os pontos centrais apresentaram porcentagens de mineralização igual a $41 \pm 2,24\%$ e degradação igual a $75 \pm 1,10\%$.

A partir dos resultados da tabela 12, foi construído o gráfico de Pareto para a degradação (Fig. 29a). Em 30 minutos de experimento, as variáveis independentes Tempo, pH e H_2O_2 foram significativas estatisticamente. A concentração de O_3 não foi significativa, mas a sua interação com a variável pH foi o fator mais importante neste modelo. A interação entre a concentração de ozônio e a concentração de peróxido de hidrogênio também foi significativo, indicando que a concentração de ozônio foi uma variável importante quando estão presentes outras variáveis, mas isoladamente não apresentou significância estatística ($p < 0,05$).

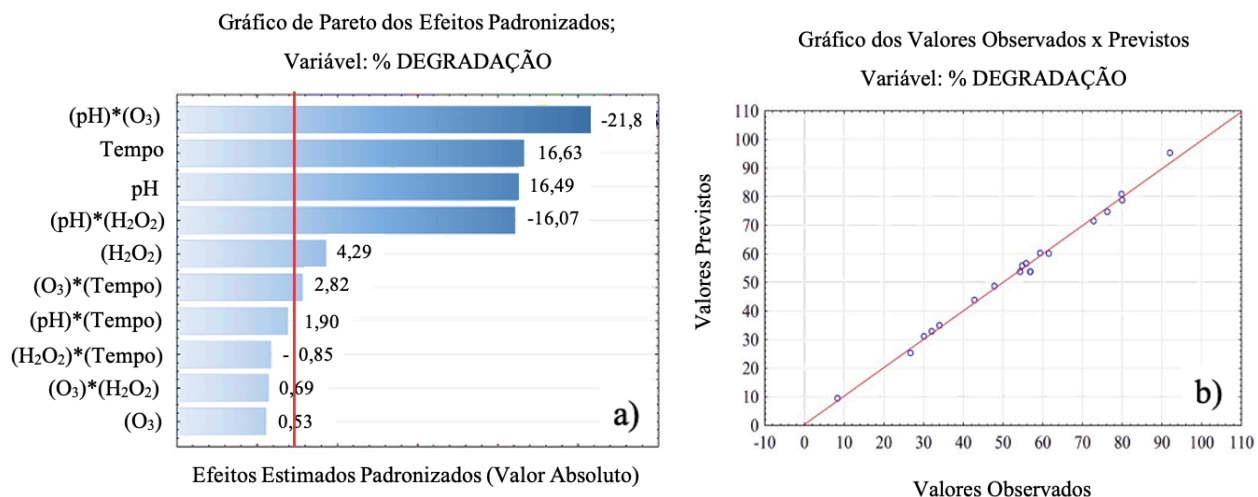
Na figura 29b, está apresentado o gráfico dos valores previstos versus valores observados. Os pontos experimentais seguiram a tendência dos valores previstos, ficando próximos da linha vermelha, indicando que os experimentos foram adequados em relação ao modelo matemático, com $R^2 = 0,99395$.

Um modelo empírico da eficiência da mineralização (%MIN) e da degradação (%DEG) foi gerado a partir dos coeficientes de regressão estimados, considerando as variáveis e suas interações.

$$\% \text{ MIN} = 35,9784 - 19,3988(\text{pH}) - 13,0863[O_3] + 9,9263(\text{tempo}) - 10,5362(\text{pH} * H_2O_2)$$

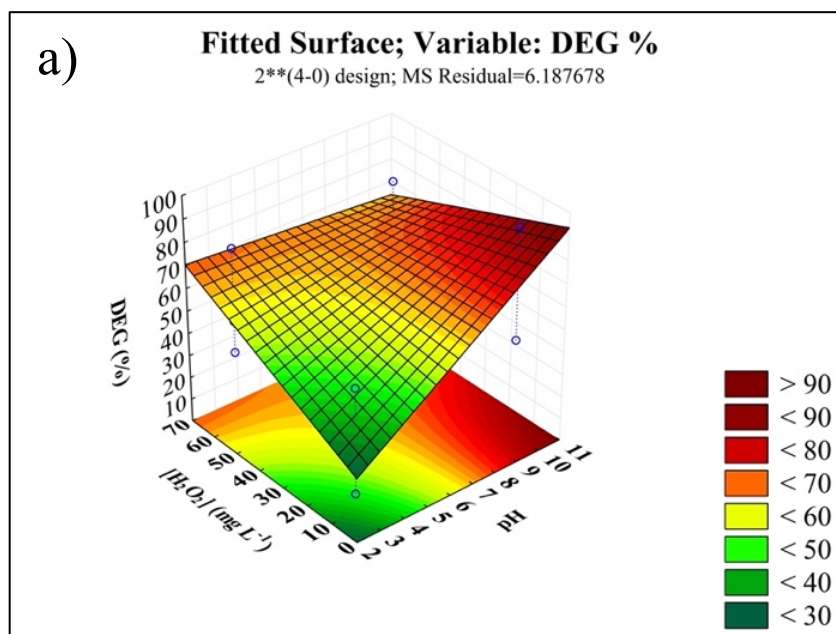
$$\% \text{ DEG} = 53,7847 + 20,5125(\text{pH}) + 5,3375[H_2O_2] + 20,6875(\text{tempo}) - 27,1625(\text{pH} * O_3) - 19,9875(\text{pH} * H_2O_2) + 3,5125(O_3 * \text{tempo})$$

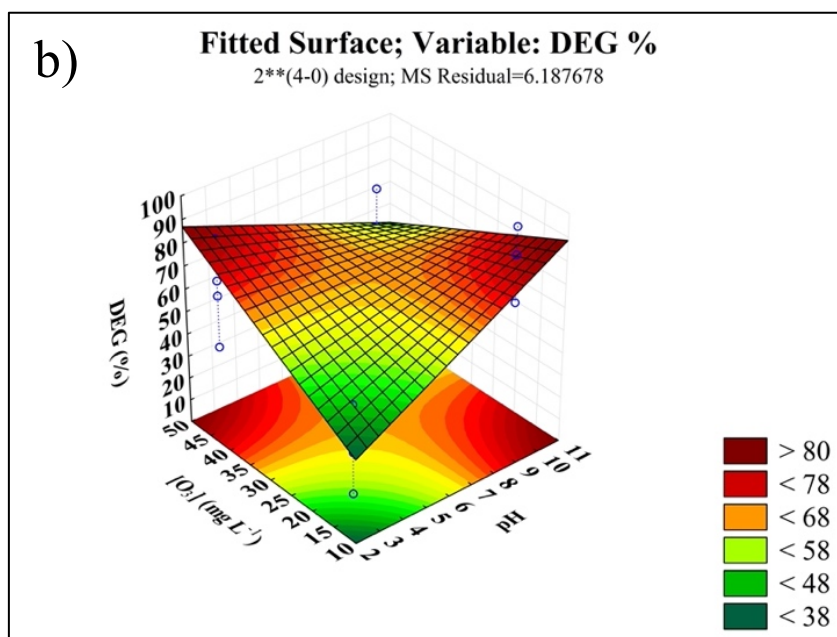
Figura 29. (a) Gráfico de Pareto e (b) Valores Previstos versus Valores Observados experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de degradação.



Na figura 30 está apresentado respectivamente, a superfície de resposta tridimensional entre as variáveis [H₂O₂] x pH (Fig. 30a) e [O₃] x pH (Fig. 30b).

Figura 30. Gráficos de Superfície de Resposta da % da Degradação para as relações entre (a)[pH] e [H₂O₂] e (b)[pH] e [O₃].





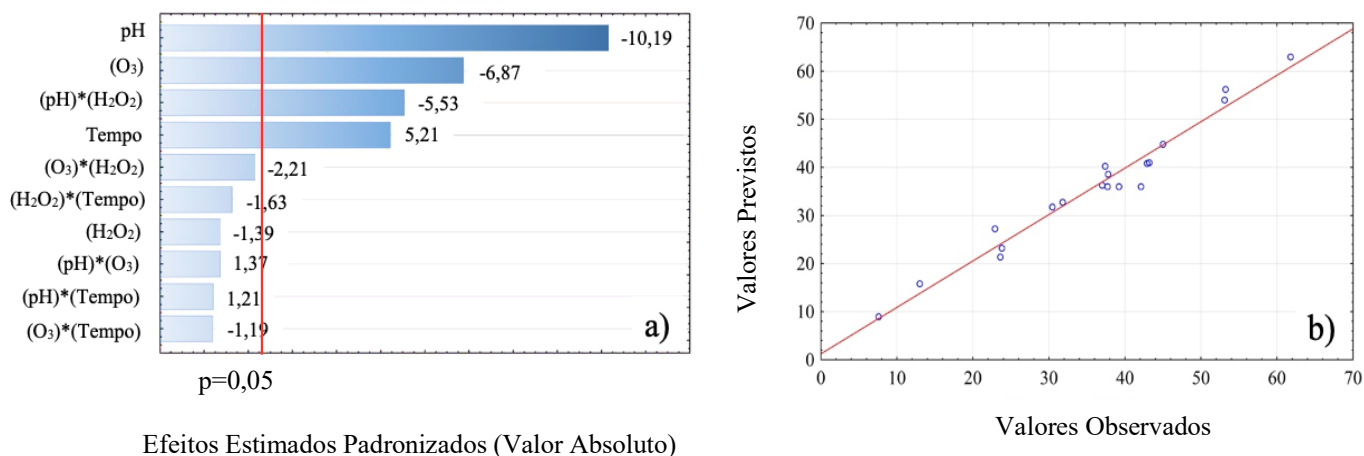
Observa-se que há um efeito antagônico entre as variáveis, quando aumentamos o valor do pH e diminuimos a concentração de H₂O₂, temos uma eficiência de degradação maior que 90%. Também podemos observar que com o pH próximo do neutro já temos % de degradação do CET próximo de 70% (Fig. 30a). Na figura 30b podemos observar a interação entre o pH e a concentração de ozônio, em que houve uma interação antagônica, pois aumentando o pH e diminuindo a concentração de ozônio observamos degradações acima de 80%. Utilizando pH próximo do neutro e concentração de ozônio entre 30 e 35 mg L⁻¹ já podemos observar porcentagens de degradação do CET acima de 70% (Fig. 30b).

13.3. Mineralização da matéria orgânica

No gráfico de Pareto (Fig. 31a) observamos que para as variáveis independentes (pH, O₃, H₂O₂ e Tempo) apenas a concentração de H₂O₂ não foi estatisticamente significativa, mas a sua interação com o pH apresentou significância estatística, ultrapassando a linha de referência ($p=0,05$). O pH foi a variável mais importante para a eficiência de mineralização, seguido do O₃. As duas variáveis apresentaram sinal negativo, indicando que não são necessários valores altos destas variáveis para serem obtidos maiores % de mineralização. Esse resultado é importante quando consideramos o processo de O₃/H₂O₂ para tratamento de efluentes, pois é possível otimizar o processo para consumir a menor quantidade de reagentes sem afetar o desempenho da reação.

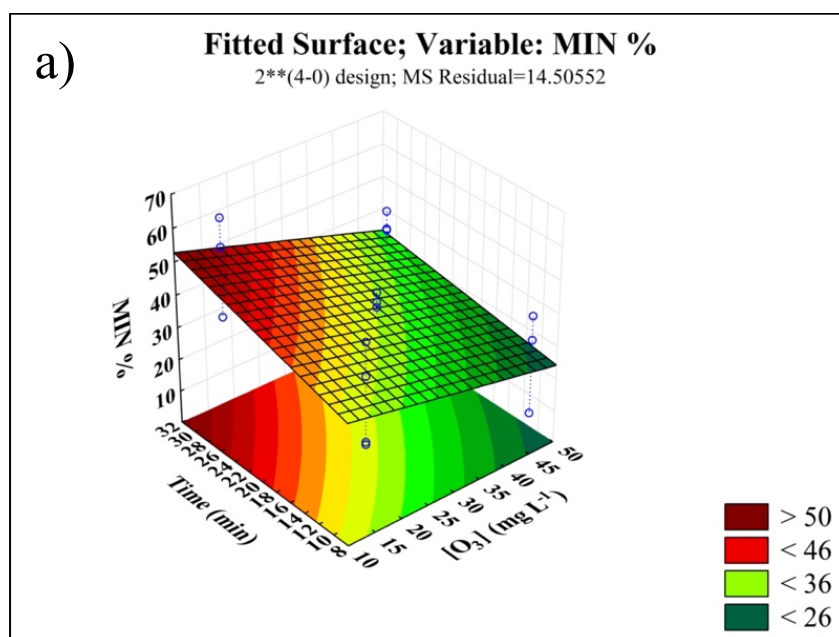
Na figura 31b, está apresentado o gráfico dos valores previstos versus valores observados e os pontos experimentais (pontos azuis) se aproximaram dos valores previstos (linha vermelha). Os experimentos foram adequados em relação ao modelo matemático, apresentando boa correlação, com $R^2 = 0,96536$.

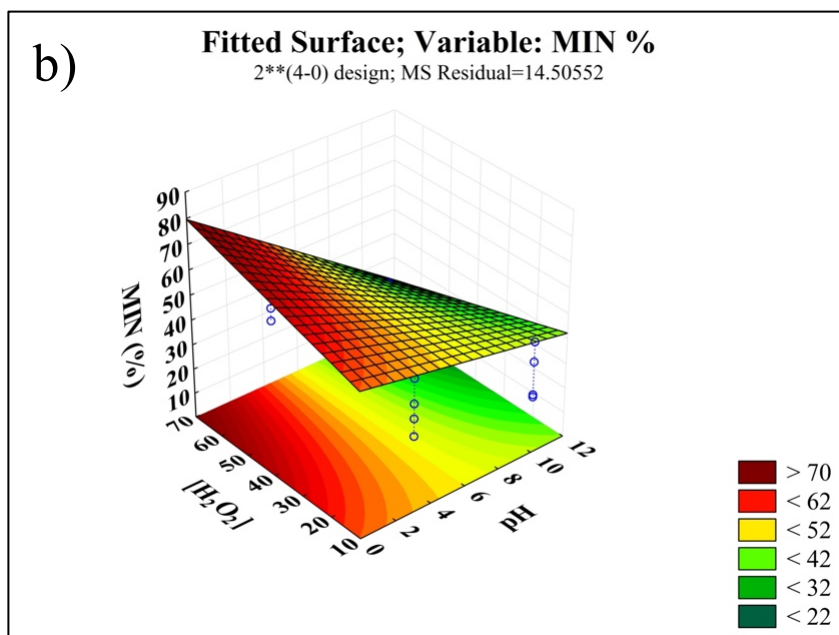
Figura 31. (a) Gráfico de Pareto e (b) Valores Previstos versus Valores Observados experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de mineralização.



Na figura 32 está representado respectivamente, os gráficos de superfície de resposta tridimensional entre as variáveis [O₃] x tempo (Fig. 32a) e [H₂O₂] x pH (Fig. 32b).

Figura 32. Gráficos de Superfície de Resposta da % da Degradação para as relações entre (a) tempo e [O₃] e (b) pH e [H₂O₂].





Na figura 32a, observamos que a menor concentração de O_3 com maior tempo de reação, a eficiência de mineralização é favorecida. Já na figura 32b vimos que a concentração de H_2O_2 não apresenta significância e a eficiência da mineralização depende fortemente do pH. Meios ácidos estão favorecendo a mineralização, mas em pH próximo do neutro já podemos ver % de mineralização próximas de 50%.

13.4. Mineralização e Degradação do CET, DCF e DCF+CET por O_3 e O_3/H_2O_2 em pH 6,5 e pH natural do efluente ($7,5 \pm 0,20$)

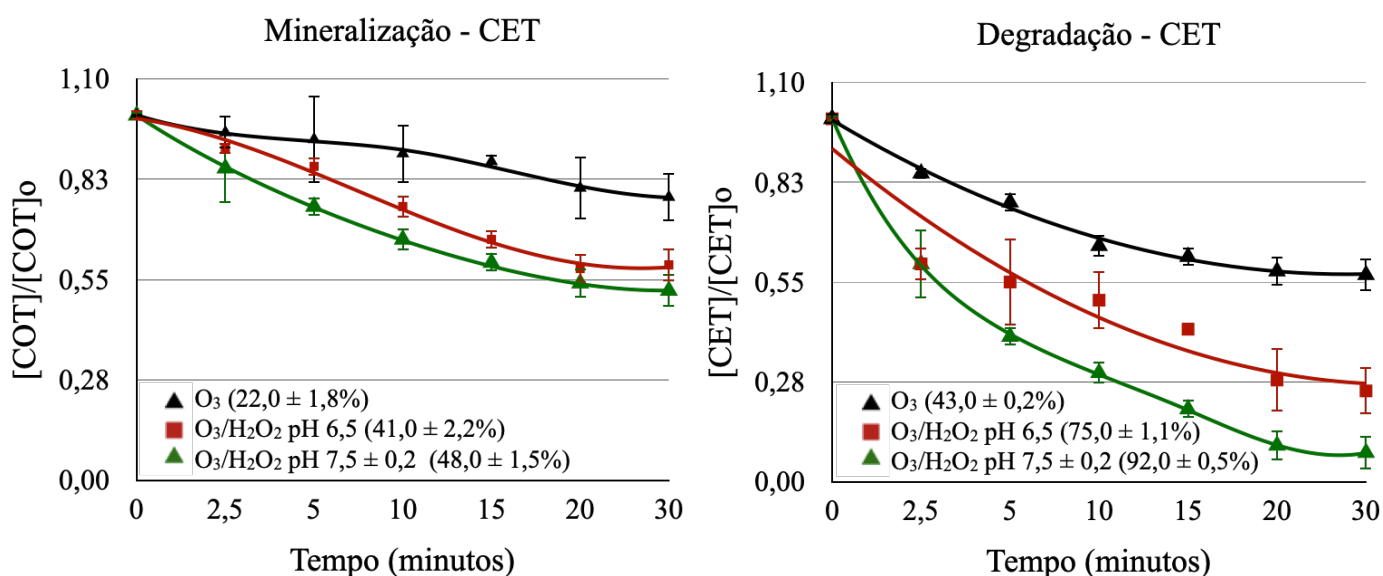
Foi escolhido as condições dos pontos centrais ($O_3 = 32,0 \text{ mg L}^{-1}$; $H_2O_2 = 35,0 \text{ mg L}^{-1}$) para realizar as reações com CET em pH natural, DCF e DCF + CET em pH 6,5 e pH natural.

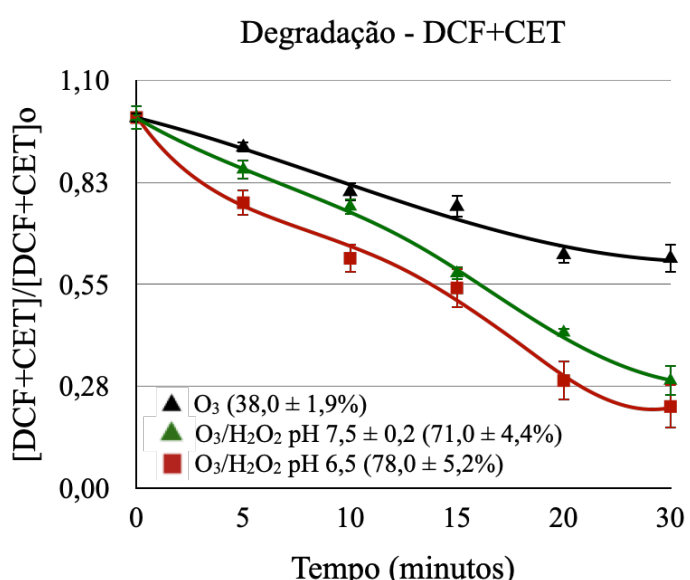
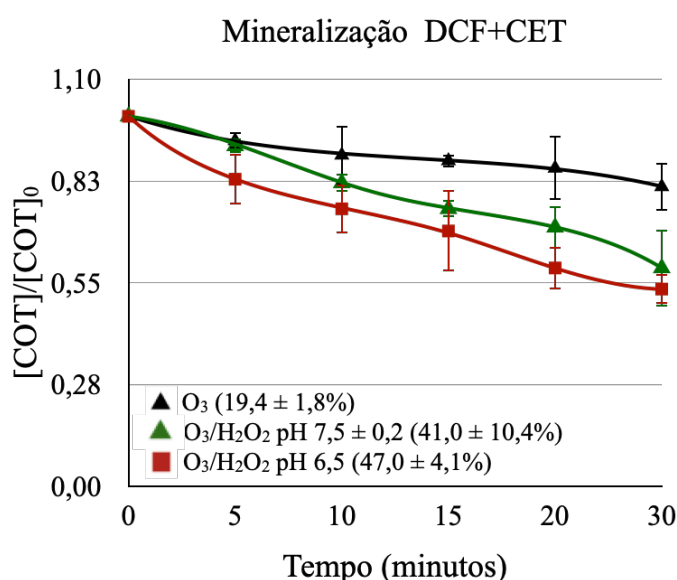
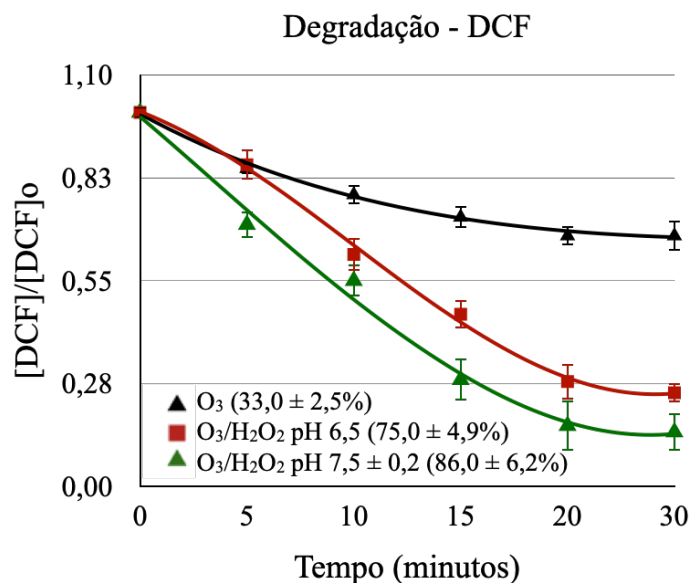
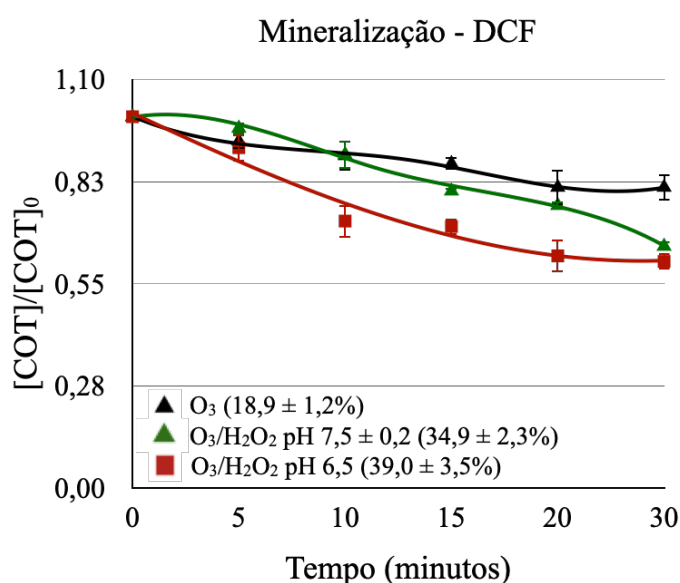
A influência da concentração de peróxido de hidrogênio no sistema O_3/H_2O_2 pode ser observada na figura 33, em que resultados do tratamento utilizando em todos os casos $[O_3] = 32 \text{ mg L}^{-1}$, correspondente a concentração no ponto central do planejamento experimental, em pH 6,5 e pH natural ($7,5 \pm 0,2$), com e sem adição de H_2O_2 , são apresentados para fins de comparação. Os resultados demonstram que o processo de O_3/H_2O_2 é mais rápido tanto na remoção de COT (Fig. 33a, 33c e 33e) quanto na degradação do CET, DCF e DCF+CET (Fig. 32b, 32d e 32f), quando comparado aos resultados obtidos utilizando somente O_3 sob condições semelhantes. O H_2O_2 aumenta a velocidade do decaimento do ozônio e acelera sua transformação em $OH\cdot$ (KATSOYIANNIS *et al.*, 2011).

Segundo (KNOPP *et al.*, 2016) uma remoção excelente de micropoluentes fica acima de 90%, uma remoção satisfatória é considerada entre 80% e 90%, uma remoção moderada fica entre 50% e 80% e uma remoção considerada pobre fica abaixo de 50%. Sabendo disso observamos que, uma degradação moderada de CET ocorreu em pH 6,5 ($75,0 \pm 1,1\%$) e excelente remoção no pH natural ($92,0 \pm 0,5\%$) em 30 minutos de experimento. Em 2014, WILDE, MONTIPÓ e MARTINS, relataram que dentro da faixa de pH de 4,0 a 9,0 tanto a ação direta do ozônio quanto os mecanismos indiretos dos radicais hidroxila são observados.

A remoção do DCF ocorreu de forma satisfatória em pH natural ($86,0 \pm 6,2\%$) e de forma moderada no pH 6,5 ($75,0 \pm 4,9\%$). Já a mistura CET+DCF houve remoção de $71,0 \pm 4,4\%$ em pH natural e $78,0 \pm 5,2\%$ em pH 6,5, indicando remoção moderada nos dois casos. O cloro presente na molécula do DCF tem ação sequestrante de radical hidroxila, o que pode ter causado a redução na porcentagem de degradação quando comparado com as porcentagens de remoção do CET ($92 \pm 0,5\%$, em pH natural). A presença de alto teor de matéria orgânica e alcalinidade no efluente também podem ter efeitos negativos na degradação dos micropoluentes devido à competição com oxidantes (KNOPP *et al.*, 2016).

Figura 33. Mineralização e Degradação do CET, DCF e DCF+CET após os processos de O_3 e O_3/H_2O_2 em pH 6,5 e em pH natural ($7,5 \pm 0,2$).





O efluente tratado por O₃/H₂O₂ teve maior mineralização no pH natural do efluente para o CET (48,0 ± 1,5%) e em pH 6,5 para o DCF (39,0 ± 3,5%) e DCF+CET (47 ± 4,1%). A redução moderada de COT sugere que a etapa de degradação desempenhou um papel predominante no processo de ozonização em vez da mineralização.

A degradação de amoxicilina, bezafibrato, cetoprofeno, diclofenaco, ibuprofeno e paracetamol, em concentrações entre 1,5 a 365,0 mg L⁻¹ (em água deionizada) foi estudada por VON GUNTEN e colaboradores (2003) e por HUBER e colaboradores (2005), empregando o processo de ozonização. A ozonização direta mostrou-se eficiente na oxidação dos fármacos

(>90%), com exceção de ibuprofeno cuja degradação só foi possível pela combinação de O_3 com H_2O_2 , atingindo 90% de oxidação após 10 min de reação. No entanto, a remoção de COT variou entre 10 e 30%, evidenciando a formação de intermediários recalcitrantes. Pode-se concluir que este processo remove uma ampla gama de micropoluentes por meio da reação com ozônio e radicais hidroxila (HUBER *et al.*, 2005; VON GUNTEN, 2018).

13.5. Análises Físico Químicas

Com objetivo de verificar o atendimento à legislação ambiental referente ao lançamento de efluentes, em especial, às Resoluções CONAMA nº 430/2011 e 357/2005 os ensaios nos efluentes foram analisados em triplicata para cada amostra, sendo as seguintes análises físico-químicas: potencial Hidrogeniônico (pH), condutividade ($mS\ cm^{-1}$), turbidez (NTU), Demanda Química de Oxigênio (DQO)($mg\ L^{-1}$), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)($mg\ L^{-1}$). Os resultados estão apresentados na tabela 13, considerando o tempo de 30 minutos de experimento.

Tabela 13- Resultados dos parâmetros físico-químicos do processo O_3/H_2O_2 para os efluentes dopados com os fármacos CET, DCF e DCF+CET. (n=3)

Amostras	pH	Condutividade (mS cm ⁻¹)	Turbidez (NTU)	DQO (mg L ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)	Mineralização (%)	Degradação (%)	Eficiência (%)		
								Turbidez	DQO	DBO
EF	7,5 ± 0,2	1,8 ± 0,07	45,0 ± 3,5	229,5 ± 8,0	95,0 ± 4,0	-	-	-	-	-
EF - CET	7,6 ± 0,1	2,9 ± 0,1	45,5 ± 7,8	293,0 ± 8,1	135,9 ± 7,2	-	-	-	-	-
EF - DCF	7,4 ± 0,4	3,0 ± 0,1	45,5 ± 7,8	208,0 ± 6,8	126,6 ± 8,4	-	-	-	-	-
EF - DCF+CET	7,4 ± 0,2	3,1 ± 0,2	45,5 ± 7,8	338,1 ± 7,6	157,0 ± 6,6	-	-	-	-	-
O₃ - CET	S/C	0,9 ± 0,1	12,9 ± 0,3	45,0 ± 5,4	28,0 ± 1,2	22,0 ± 1,8	43 ± 0,2	71,6	84,6	79,4
O₃ - DCF	S/C	0,9 ± 0,0	24,9 ± 0,5	48,0 ± 2,3	23,2 ± 2,2	18,9 ± 1,2	33,0 ± 2,5	45,3	76,9	81,7
O₃ - DCF+CET	S/C	0,7 ± 0,1	21,1 ± 0,4	48,0 ± 3,2	24,0 ± 2,8	19,4 ± 1,8	38,0 ± 1,9	53,5	85,8	84,7
O₃/H₂O₂ - CET	6,5	1,3 ± 0,5	12,7 ± 0,2	15,5 ± 3,4	7,00 ± 1,1	41,0 ± 2,2	75,0 ± 1,1	72,1	94,7	94,8
O₃/H₂O₂ - DCF	6,5	1,4 ± 0,2	8,7 ± 0,05	80,0 ± 6,8	18,8 ± 2,2	39,0 ± 3,5	75,0 ± 4,9	80,9	61,5	85,2
O₃/H₂O₂ - DCF+CET	6,5	1,3 ± 0,3	4,5 ± 0,1	16,0 ± 4,2	3,0 ± 0,8	47,0 ± 4,1	78,0 ± 5,2	90,1	95,3	98,1
O₃/H₂O₂ - CET	S/C	1,1 ± 0,5	14,2 ± 0,10	112,0 ± 6,9	21,7 ± 1,3	48,0 ± 1,5	92,0 ± 0,5	68,8	61,8	84,0
O₃/H₂O₂ - DCF	S/C	1,1 ± 0,3	10,5 ± 0,9	62,0 ± 3,7	32,0 ± 2,6	34,9 ± 2,3	86,0 ± 6,2	76,9	70,2	74,7
O₃/H₂O₂ - DCF+CET	S/C	2,1 ± 0,6	2,4 ± 0,01	48,0 ± 3,3	24,0 ± 1,6	41,0 ± 10,4	71,0 ± 4,4	94,7	85,8	84,7

S/C = sem correção de pH. pH natural do efluente = 7,5 ± 0,2.

Foi possível verificar que todos os efluentes tratados por O₃/H₂O₂ atenderam aos limites máximos determinados na legislação ambiental.

Para o parâmetro DBO_{5,20} a legislação determina que as porcentagens de remoção atinjam o limite mínimo de 60% em relação a amostra inicial. A média de remoção para os efluentes tratados com O₃ foi de 81,9%, a média de remoção para os efluentes tratados por O₃/H₂O₂ em pH 6,5 foi de 92,7% e em pH natural foi de 81,2%.

Para o parâmetro DQO não existe limite estabelecido na legislação vigente, mas sabemos que a DQO tem uma relação direta com a quantidade de matéria orgânica e que afeta diretamente nos valores de DBO. Portanto é importante um valor alto de remoção de DQO. Para todos os tratamentos a média de remoção de DQO ficou acima de 79%, destacando a média de remoção para O₃/H₂O₂ em pH 6,5 que atingiu a média de 84% e a e para O₃/H₂O₂ em pH natural atingiu a média de 73%.

Para o parâmetro turbidez, os tratamentos O₃/H₂O₂ no pH 6,5 e pH do efluente atingiram a média de remoção de 80%, já o tratamento apenas com O₃ ficou na média de 57%. Para o parâmetro turbidez, o CONAMA 357/2005 o limite indica que deve ficar abaixo de 100 UNT, o que todos os efluentes ficaram abaixo deste valor e o CONAMA 430/2011 não estabelece limite para a turbidez.

13.6. Resultados de ecotoxicidade em *Artemia* sp. e *Lactuca sativa*

A degradação de fármacos por POAs, assim como a ozonização podem resultar em diferentes sub-produtos, principalmente quando a mineralização não é completa podendo apresentar maior ou menor toxicidade que o fármaco original. Uma vez que vários intermediários podem ser formados durante o tratamento, é importante avaliar a toxicidade e o destino destes no ambiente (MELO *et al.*, 2009).

Para avaliar a toxicidade dos efluentes dopados com CET (EF-CET), DCF (EF-DCF) e DCF+CET (EF-DCF+CET) antes e após o tratamento através dos processos O₃ e O₃/H₂O₂ em pH 6,5 e pH natural, foi utilizado os bioindicadores *Artemia* sp. (ISMAIL *et al.*, 2016) e *Lactuca sativa* (SANCHES *et al.*, 2021). Os resultados de toxicidade em *Artemia* sp. estão apresentados nas tabelas 14, 15 e 16.

13.6.1. Toxicidade em *Artemia* sp.

Os resultados de toxicidade em *Artemia* sp. dos efluentes com adição de CET, antes e após os tratamentos de ozonização estão apresentados na tabela 14.

Tabela 14- CL₅₀ e UT para os processos de ozonização do EF-CET em *Artemia* sp.

Processos	CL ₅₀	UT	Remoção de toxicidade (%)	Classificação da toxicidade *
EF	195,1	0,5	-	Toxicidade Leve
EF-CET	62,1	1,6	-	Tóxico
O ₃	57,6	1,7	NR	Tóxico
O ₃ /H ₂ O ₂ pH 6,5	139,3	0,7	56,3	Toxicidade Leve
O ₃ /H ₂ O ₂ pH EF	583,3	0,2	87,5	Sem toxicidade

NR = Não houve remoção. *Classificação segundo Persoone et al., 2003. pH EF = pH natural do efluente, sem correção.

O efluente secundário (EF) apresentou toxicidade leve. Após ser dopado com CET, o efluente (EF+CET) passou a ser tóxico. Somente o processo O₃ não foi capaz de reduzir a toxicidade. O aumento da UT no efluente tratado por O₃ sugere que a baixa porcentagem de mineralização e os subprodutos da degradação deste processo são mais tóxicos que o composto original. Após o processo O₃/H₂O₂, as amostras tiveram sua toxicidade aguda reduzida, tornando o efluente atóxico (UT<0,4) comprovando a eficiência do tratamento. Estabelecendo relação entre a degradação, a mineralização, análises físico-químicas e a toxicidade das amostras, sugere-se que os subprodutos gerados das reações O₃/H₂O₂ no pH natural são menos tóxicos que composto inicial (CET) na concentração estudada.

O EF-DCF submetido as reações de ozonização O₃ e O₃/H₂O₂ em pH 6,5 e pH natural (pH EF) foram avaliados e os resultados de toxicidade em *Artemia* sp. antes e após os tratamentos de ozonização estão apresentados na tabela 15.

Tabela 15- CL₅₀ e UT para os processos de ozonização do EF-DCF em *Artemia sp.*

Processos	CL ₅₀	UT	Remoção de toxicidade (%)	Classificação da toxicidade *
EF	195,1	0,5	-	Toxicidade Leve
EF-DCF	72,3	1,4	-	Toxicidade Aguda
O ₃	36,4	2,7	NR	Toxicidade Aguda
O ₃ /H ₂ O ₂ pH 6,5	158,2	0,6	57,1	Toxicidade Leve
O ₃ /H ₂ O ₂ pH EF	-	-	100	Sem toxicidade

NR = Não houve remoção. *Classificação segundo Persoone et al., 2003. pH EF = pH natural do efluente, sem correção.

O EF-DCF apresentou toxicidade frente ao bioindicador *Artemia sp.* e foi classificado como tóxico, de acordo com (PERSOONE *et al.*, 2003). O processo O₃/H₂O₂ em pH 6,5 reduziu a toxicidade, classificando o efluente com toxicidade leve, mas somente o processo O₃/H₂O₂ em pH EF (UT=0,2) foi capaz de reduzir eficazmente a toxicidade, classificando o efluente como atóxico (UT<0,4).

Subprodutos do DCF podem ser formados através dos processos de ozonização (KRÅKSTRÖM *et al.*, 2021). Os subprodutos gerados através do processo O₃ geraram substâncias mais tóxicas que o composto original pois aumentaram o valor da UT de 1,4 para 2,7. SANCHES e colaboradores (2021) avaliaram a toxicidade do DCF em efluente secundário e também verificaram alta toxicidade do DCF quando 30 mg L⁻¹ foi adicionado ao efluente.

O efluente com a mistura DCF+CET (EF-DCF+CET) submetido às reações de ozonização O₃ e O₃/H₂O₂ em pH 6,5 e pH natural (pH EF) foram avaliados e os resultados de toxicidade em *Artemia sp.* antes e após os tratamentos de ozonização estão apresentados na tabela 16.

A mistura dos dois fármacos, DCF+CET, causou um aumento na toxicidade do efluente apresentando toxicidade inicial com UT=18,5. Os processos O₃/H₂O₂ em pH 6,5 e pH natural reduziram substancialmente a toxicidade (UT= 0,4 e 0,1, respectivamente), sendo o processo em pH EF mais eficiente, reduzindo a toxicidade do efluente.

Tabela 16- CL₅₀ e UT para os processos de ozonização do EF-DCF+CET em *Artemia* sp.

Processos	CL ₅₀	UT	Remoção de toxicidade (%)	Classificação da toxicidade *
EF	195,1	0,5	-	Toxicidade Leve
EF-DCF+CET	5,4	18,5	-	Toxicidade Aguda
O ₃	37,4	2,7	85,4	Toxicidade Aguda
O ₃ /H ₂ O ₂ pH 6,5	252,1	0,4	97,8	Toxicidade Leve
O ₃ /H ₂ O ₂ pH EF	691,0	0,1	99,5	Sem toxicidade

*Classificação segundo Persoone et al., 2003. pH EF = pH natural do efluente, sem correção.

A mistura dos dois fármacos, DCF+CET, causou um aumento na toxicidade do efluente apresentando toxicidade inicial com UT=18,5. Os processos O₃/H₂O₂ em pH 6,5 e pH natural reduziram substancialmente a toxicidade (UT= 0,4 e 0,1, respectivamente), sendo o processo em pH EF mais eficiente, reduzindo a toxicidade do efluente.

Estes resultados mostraram que as altas % de degradação dos fármacos CET e DCF foram importantes para a redução e redução da característica tóxica. Com baixas porcentagens de mineralização e degradação abaixo de 45% o processo de O₃ não foi capaz de reduzir a toxicidade em *Artemia* sp. para os efluentes com os fármacos CET, DCF e DCF+CET.

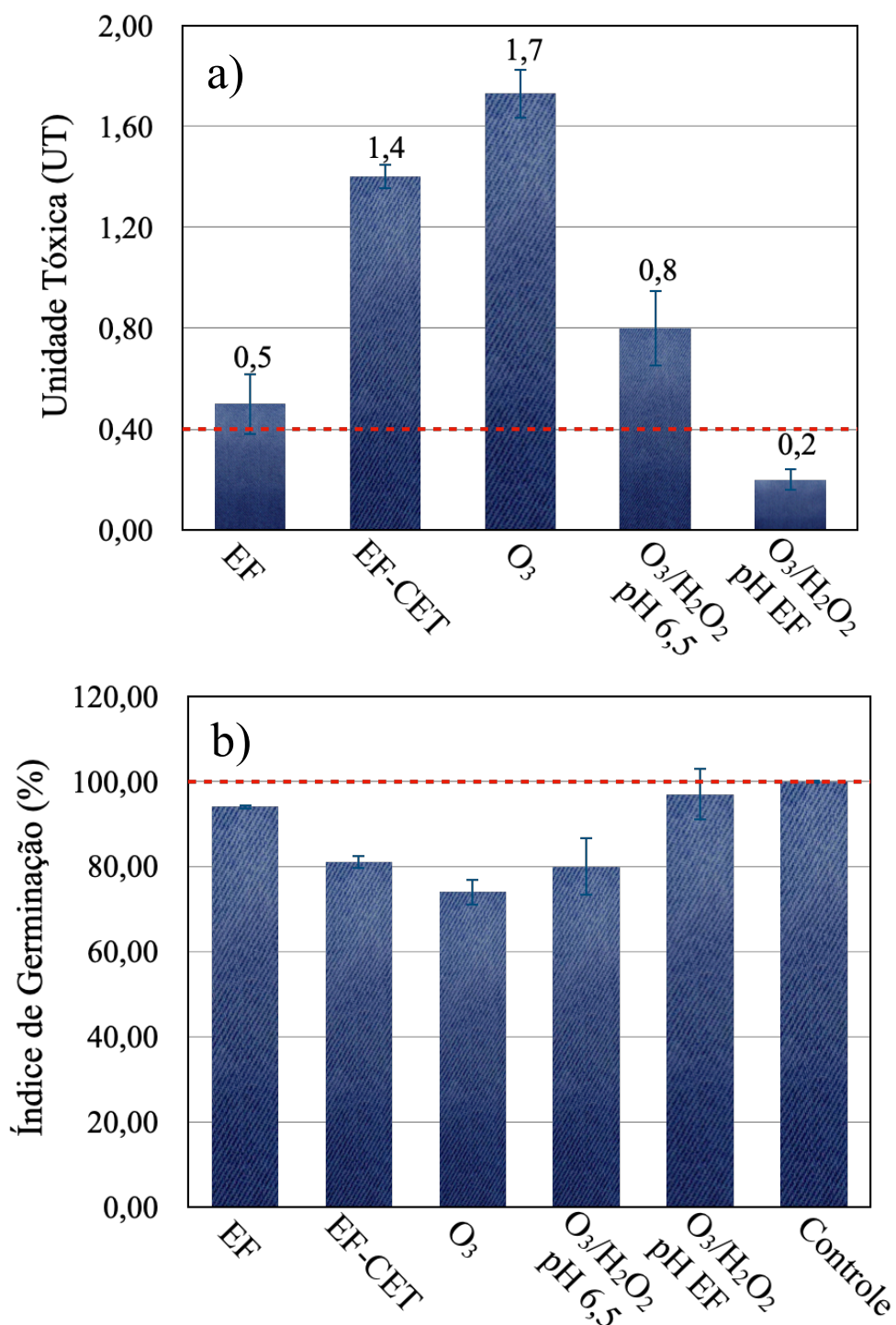
13.6.2. Toxicidade em *Lactuca sativa*

Abaixo da linha vermelha de referência (UT<0,4) indica ausência de toxicidade, segundo classificação de segundo Persoone et al., 2003. Valores apresentados com significância p-value (p<0,05).

Na figura 34a observamos que a ozonização (O₃) aumentou a toxicidade do EF-CET, aumentando de UT=1,4 para UT=1,7. Este resultado evidencia que este processo gera subprodutos tóxicos.

A importância do H₂O₂ na degradação e diminuição da toxicidade pode ser observada já no processo O₃/H₂O₂ pH 6,5 reduzindo a UT para 0,8. Mas ainda assim, este processo não foi capaz de reduzir a toxicidade do efluente. Somente o processo O₃/H₂O₂ pH EF (pH natural) eliminou a toxicidade (UT=0,2), ou seja, UT<0,4.

Figura 34. UT (a) e IG%(b) para os processos de ozonização do efluente com CET.

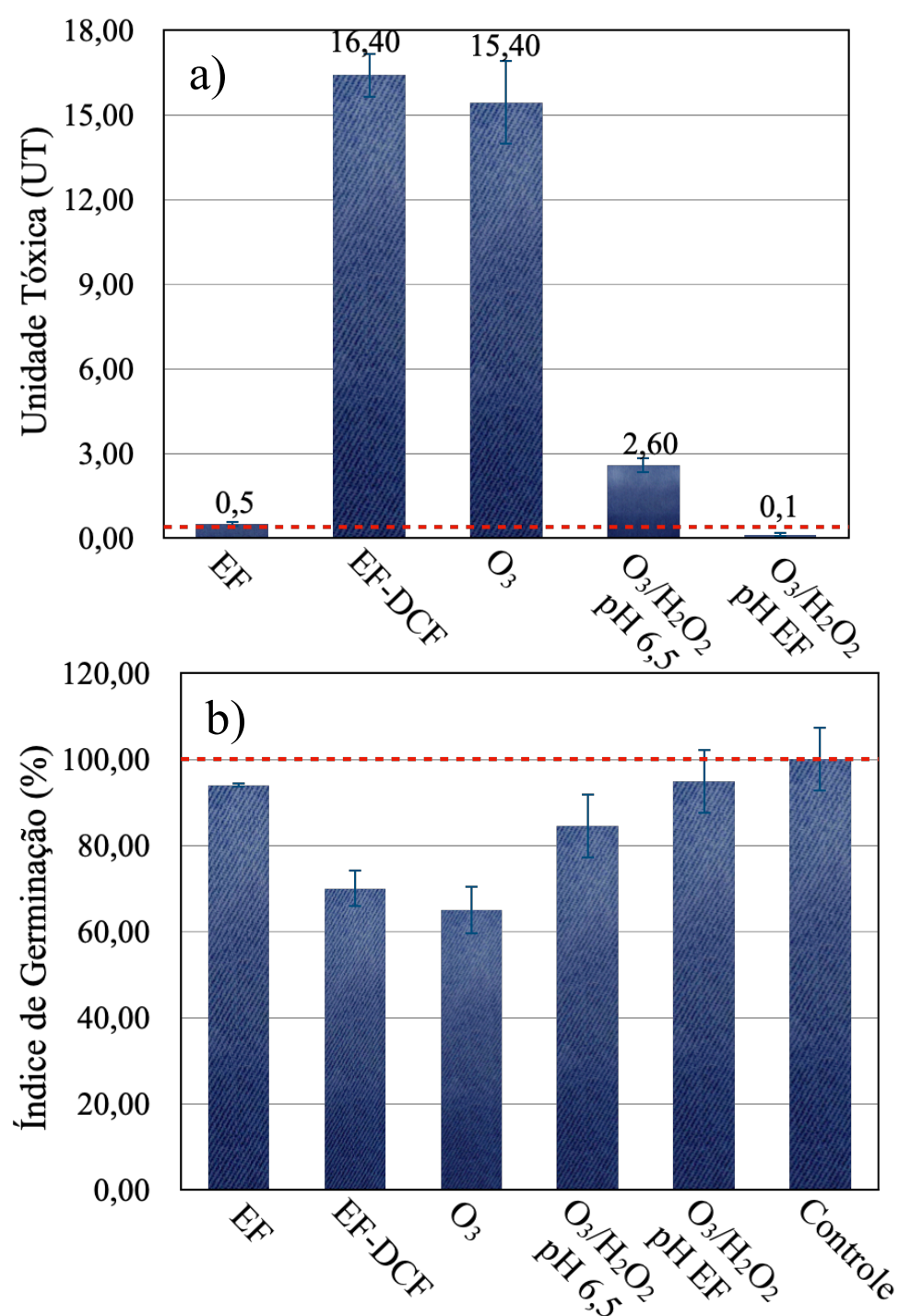


Na figura 34b, IG foi calculado através das equações 28 e 29, descritos na seção 7.9.2, na página 72, que relaciona a CI_{50} com o crescimento das raízes e germinação das sementes, levando a um cálculo mais completo da toxicidade. Apenas o O₃ (IG=74% ± 3,2) ficou abaixo de 80% de IG, como recomenda (BAGUR-GONZÁLEZ *et al.*, 2011; SOBRERO; RONCO,

2004), confirmando que os possíveis compostos intermediários gerados se mostraram mais tóxicos, afetando o crescimento das raízes em relação ao controle. O processo O_3/H_2O_2 pH EF atingiu ($IG=97\% \pm 6,06$), sendo o processo que mais se aproximou do IG do controle.

O DCF contribuiu fortemente com a toxicidade, aumentando a toxicidade do EF (sem adição de fármaco) de $UT=0,5$ para 16,40 no EF-DCF (com adição de fármaco), (Fig. 35a). A ozonização simples (O_3) não reduziu significativamente a UT (16,40 para 15,40), deixando o efluente ainda com característica de toxicidade aguda muito alta ($UT > 10$), segundo Persoone *et al.*, 2003.

Figura 35. % IG (a) e UT (b) para os processos de ozonização do efluente com DCF.

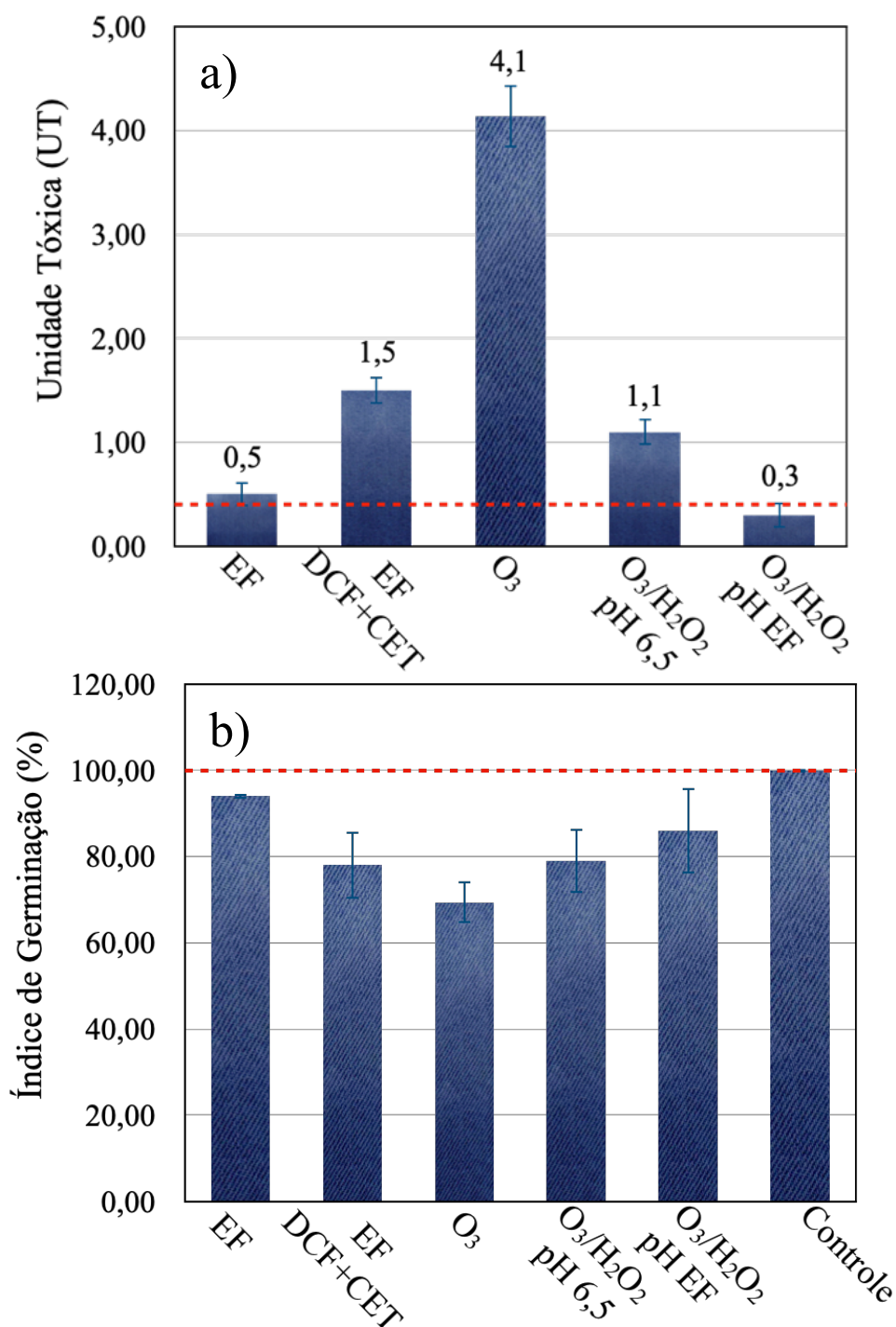


O processo O_3/H_2O_2 pH 6,5 reduziu 84% a UT, mas ainda não foi capaz de reduzir a toxicidade. O processo O_3/H_2O_2 pH EF, reduziu a UT em 99,4% (UT=16,40 para 0,1), tornando o efluente atóxico (Fig. 35a).

Na figura 35b, os processos O_3/H_2O_2 pH 6,5 e pH EF foram eficientes na remoção da toxicidade em relação ao IG%, ficando acima de 80%. O processo O_3/H_2O_2 pH EF (IG=95%) foi mais eficiente na remoção da toxicidade porque não houve efeito inibitório significativo no crescimento das raízes ficando muito próximo do valor de IG do controle.

A figura 36a mostra que a mistura DCF+CET contribuiu para aumentar a toxicidade do EF.

Figura 36. (a) UT e (b) % IG para os processos de ozonização do efluente com DCF+CET.



Comparando com a UT do EF-DCF, quando tínhamos somente o DCF adicionado ao efluente, a toxicidade ficou acima de 10 ($UT > 10$), e quando tínhamos somente a presença do CET, a UT era 1,4. Isso significa que a interação DCF+CET diminui a toxicidade do DCF, deixando a UT muito próxima da UT do EF-CET para a *Lactuca sativa*.

A toxicidade do efluente tratado ficou abaixo do limite somente no processo O_3/H_2O_2 pH EF, mostrando a importância do pH. O pH mais alto aumenta a produção de radicais hidroxila, aumentando a degradação e diminuindo a toxicidade.

A figura 36a mostra que a mistura DCF+CET contribuiu para aumentar a toxicidade do EF, mas se compararmos com a UT do EF-DCF, quando tínhamos somente o DCF adicionado ao efluente, a toxicidade ficou muito alta ($UT > 10$), e quando tínhamos somente a presença do CET, a UT era 1,4. Isso significa que a interação DCF+CET anula a toxicidade do DCF, deixando a UT do efluente tratado muito próxima da UT do EF-CET para a *Lactuca sativa*. A UT do efluente tratado ficou abaixo do limite ($UT < 0,4$) somente no processo O_3/H_2O_2 pH EF, mostrando a importância do pH.

O pH mais alto favorece a decomposição do ozônio, que ocorre muito mais rapidamente na presença do H_2O_2 , gerando com mais facilidade os $OH\bullet$, aumentando a degradação dos contaminantes orgânicos e diminuindo a toxicidade (IKEHATA; LI, 2018; LITTER, 2005).

Na figura 36b, o IG% mostrou que apenas o processo O_3/H_2O_2 e pH EF ficou acima de 80% (IG=86%), indicando ausência de toxicidade para germinação de sementes e alongamento de raízes de *Lactuca sativa*.

Os resultados obtidos neste estudo de ecotoxicidade, tanto para o ensaio agudo em *Artemia sp*, quanto para o ensaio agudo em *Lactuca sativa*, sugerem que 30 minutos de experimento para o processo O_3/H_2O_2 em pH EF, é suficiente para degradar e reduzir a toxicidade de contaminantes emergentes, como os fármacos CET, DCF e mesmo quando estão associados DCF+CET, e que produtos da degradação deste processo possuem menor toxicidade que compostos originais que estavam presentes no efluente antes do tratamento.

14 CONCLUSÕES

Neste estudo, o método O_3/H_2O_2 teve maior eficiência na remoção do CET, DCF e da mistura DCF+CET, no efluente secundário, em comparação com o tratamento somente com O_3 .

Através do planejamento experimental fatorial foi observado que no processo O_3/H_2O_2 foi encontrada uma forte dependência do pH e do tempo de experimento, para a degradação do

CET e mineralização da matéria orgânica. Foi obtido alta porcentagem de degradação (acima de 90%) comparado ao tratamento somente com O₃ (43%). Embora a concentração de O₃ não contribua significativamente para a degradação do CET no método O₃/H₂O₂, ela foi importante para a mineralização da matéria orgânica presente no efluente.

Com a variável pH sendo um fator muito significativo para a degradação e para a mineralização, este estudo mostrou que o processo O₃/H₂O₂ no pH do natural (pH 7,5 ± 0,2) foi mais eficiente para o aumento da degradação, da mineralização, redução da toxicidade e dos parâmetros físico-químicos, atendendo a legislação CONAMA 430/2011.

Os testes de ecotoxicidade apontaram que o CET, o DCF e a mistura DCF+CET e os produtos da degradação tiveram impacto diferente em *Artemia* sp. e em *Lactuca sativa*, mostrando uma sensibilidade diferente dos organismos para os processos utilizados. Isso apóia fortemente nossa abordagem de utilizar mais de um organismo para avaliar a eficiência da ozonização com e sem adição de peróxido de hidrogênio para a remoção de fármacos e seus possíveis impactos no ecossistema aquático, mesmo quando a legislação CONAMA 357/2005 e 430/2011 não fazem essa exigência.

Foi observado que com 30 minutos de tratamento com O₃/H₂O₂ sem correção de pH (pH natural do efluente), a ecotoxicidade das soluções pode ser fortemente reduzida (UT>0,4) como mostrado pelos dois organismos de teste.

Houve eficiência nos tratamentos em relação a todos os parâmetros avaliados e que os dois métodos (com e sem correção de pH) podem ser utilizados, porém existe a vantagem de utilizar o método O₃/H₂O₂ sem correção de pH devido a diminuir uma etapa de tratamento e gerar menor custo aos tratamentos dos efluentes.

O processo O₃ (32 mg L⁻¹) sem adição de H₂O₂, em pH natural do efluente, aumentou a toxicidade tanto em *Artemia* sp. quanto em *Lactuca sativa*, não sendo recomendado o uso deste processo para tratamento de efluentes, pois os subprodutos da degradação se apresentaram mais tóxicos que o composto inicial.

A aplicação do processo de O₃/H₂O₂ promoveu a descoloração do efluente, além dos valores de DBO abaixo de 20 mg L⁻¹, que são fatores de importantes ao considerar o reuso de água para fins não potáveis.

Portanto, recomendamos o uso do processo O₃/H₂O₂ com 32 mg L⁻¹ de O₃, fluxo de 2 L min⁻¹ de O₃ e 35 mg L⁻¹ de H₂O₂, tempo de 30 minutos para o tratamento de efluente anaeróbico pós-tratado por reator UASB.

CAPÍTULO 3
REMOÇÃO DE CETOPROFENO EM EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO POR *WETLANDS* CONSTRUÍDOS COMBINADO
COM FOTO-FENTON SOLAR

15 INTRODUÇÃO

As principais vias de entrada de contaminantes emergentes no meio ambiente são as águas residuárias brutas e a descarga de efluentes de estações de tratamento de águas residuárias convencionais (YIN *et al.*, 2017). Portanto, é necessário o uso de novas tecnologias como alternativa para o tratamento de efluentes com estes contaminantes, como *wetlands* construídos e POAs (BRILLAS, 2020; OLLER; MALATO, 2021).

SERNA-GALVIS e colaboradores (2019) utilizaram uma combinação biológica associado a sono-foto-Fenton e encontraram uma remoção de 91,13% em efluentes contendo DCF e carbamazepina (CBZ). Isso despertou entre os pesquisadores que uma combinação entre tecnologias de tratamento poderia fornecer uma alternativa poderosa para a remoção de micropoluentes.

Wetlands construídos (WC) e processos oxidativos avançados (POAs) são estudados como processos isolados para remoção de contaminantes farmacêuticos em efluentes de estação de tratamento (ÖZENGİN; ELMACI, 2016; VERLICCHI; ZAMBELLO, 2014; ZHANG; ZHOU, 2019).

O processo combinado entre *wetlands* construídos (WC) e processos de oxidação avançada (POAs) foram investigados para a remoção de compostos farmacêuticos por CASIERRA-MARTINEZ e colaboradores (2020) e relataram que tiveram melhores resultados de remoção dos contaminantes Diclofenaco (DCF) e Carbamazepina (CBZ) comparado com a porcentagem de remoção quando o *wetland* ou o processo foto-Fenton solar foram estudados como unidades de tratamento isoladas

O processo foto-Fenton solar (FFS) destaca-se entre os POAs, pois são eficientes para a remoção de CEs, além de serem ambientalmente sustentáveis. O processo tem sido amplamente estudado no pH ótimo para a reação foto-Fenton (pH 3,0), embora nos últimos anos a pesquisa começou a avançar no tratamento em pH neutro para superar os custos associados à acidificação e neutralização em larga escala (CLARA *et al.*, 2021; CLARIZIA *et al.*, 2017).

Assim, o uso de agentes complexantes de ferro para evitar a precipitação e entre eles, o citrato (Cit), vem ganhando destaque pois é biodegradável e seu uso é considerado seguro para o meio ambiente. A vantagem do uso de Cit é a possibilidade de reaproveitamento de resíduos originados de produtos naturais (AMETA *et al.*, 2018; SILVA, G. D. *et al.*, 2021).

Assim, o objetivo neste capítulo (2) foi avaliar a eficiência de remoção de CET em efluente secundário de ETE por *wetlands* construído combinado com o processo foto-Fenton

solar em pH ótimo (3,0) (WC+FFS3) e em pH próximo do neutro (6,0) (WC+FFS6). Análises dos parâmetros físico-químicos e a ecotoxicidade em *Artemia* sp e *Lactuca sativa* foram utilizados para avaliar o desempenho dos processos.

16 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar se o *wetland* construído combinado com o processo foto-Fenton solar são eficientes na remoção de Cetoprofeno em efluente secundário de estação de tratamento de esgoto.

16.1. Objetivos Específicos

a) Avaliar se os processos combinados WC+foto-Fenton solar em pH 3,0 e WC+foto-Fenton em pH próximo do neutro promove a mineralização e degradação do Cetoprofeno (CET) utilizando a ferramenta de planejamento estatístico de experimentos.

b) Avaliar se os processos reduzem a toxicidade aguda no efluente frente aos bioindicadores *Artemia* sp. e *Lactuca sativa*.

c) Verificar se os processos WC+foto-Fenton solar melhoram a qualidade dos parâmetros físico-químicos do efluente secundário.

17 MATERIAIS E MÉTODOS

17.1. Amostragem de efluentes e ensaios físico-químicos

O efluente foi coletado da saída de um *wetland* construído de fluxo vertical com fundo parcialmente saturado (WCVF). O WCVF recebe efluente dos reatores UASB da Estação de Tratamento Los Angeles (ETE Los Angeles), localizada na cidade de Campo Grande, capital do Estado de Mato grosso do Sul com latitude 20°39'27.27"S e longitude 54°50'52.36"O. A ETE Los Angeles tem como tratamento principal 10 reatores UASB com capacidade de operação 1,100 L s⁻¹, sendo responsável por tratar em torno de 90% efluente gerado pelo município, proveniente da drenagem e esgoto, incluindo o lixiviado produzido pelo aterro sanitário municipal que tem vazão média de 5,05 L s⁻¹, correspondendo ao longo do dia de 0,1 a 6,0% do efluente total.

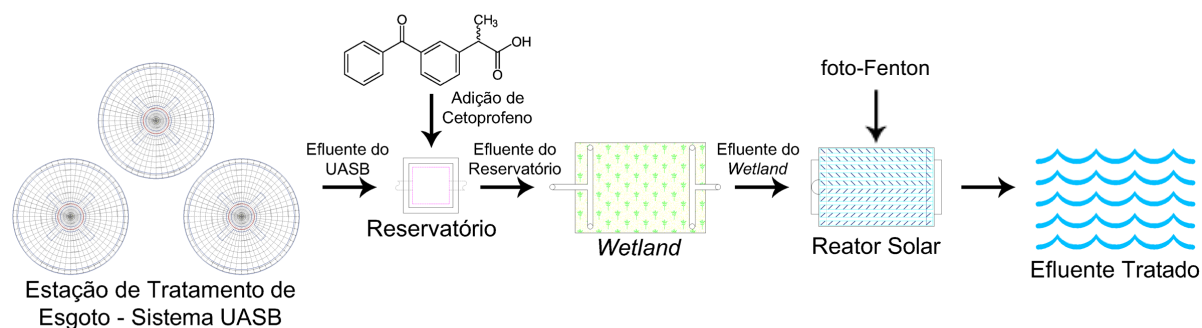
O tratamento de esgoto realizado na ETE Los Angeles é composto por três etapas. A primeira etapa consiste em um tratamento preliminar, em que o efluente passa por um sistema de gradeamento para retirada de sólidos grosseiros e segue para um desarenador para retirada de partículas de areia e demais sólidos. A segunda etapa, denominada tratamento primário, é composta por 10 reatores UASB com tempo de detenção entre 7 e 8 horas e, por fim, na terceira etapa é realizado um tratamento físico-químico por meio de um floco-decantador, onde é dosado antiespumante e cloreto férrico para permitir o processo de decantação de partículas, além de inibir odores do tratamento anaeróbio. Finalmente, o efluente tratado é lançado no Rio Anhanduí que é classificado, segundo o CONAMA 357/2005 como um rio de classe IV.

O WCVF recebe o efluente antes de passar pelo tratamento final da ETE, encaminhado por meio de uma caixa de distribuição. O sistema *wetland* foi plantado com *Typha domingensis*, contendo uma área superficial de 12 m² e uma altura total de 85 cm. Tem como meio filtrante, 40 cm de areia, com camada superficial livre de 5 cm para aplicação do efluente e prevenção de transbordamento devido a possível entupimento, camada de 25 cm de brita (5 a 10 mm) na superfície para evitar erosão, e 20 cm de brita (5 a 10mm) na parte inferior, operando em fluxo descendente. O WCVF opera com carga hidráulica de 128 mm d⁻¹ de esgoto pós-tratado do reator UASB da própria estação. Ao efluente de entrada do *wetland* foi adicionado 25 mg L⁻¹ de CET, misturado em um tanque equalizador com o volume de um pulso (\pm 190L), mais o volume morto abaixo da bomba de sucção (\pm 110L) somando 300 L. Para a calibração deste volume, esvaziou-se o tanque equalizador, retirou-se o lodo de fundo e encheu-se manualmente de forma a contabilizar o volume. Esta quantidade de fármaco em mg L⁻¹ foi adicionada para permitir um estudo de degradação e mineralização, devido ao limite de detecção dos equipamentos utilizados, como analisador de Carbono Orgânico Total (COT) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Após 7,2 horas (0,3 dias) do início da alimentação, o efluente foi coletado e armazenado a 4 °C para a realização dos ensaios de foto-Fenton Solar (pH 3,0) e foto-Fenton solar utilizando o complexo Fe³⁺:citrato em pH próximo do neutro (pH 6,0). Os experimentos com reator solar foram conduzidos no período de maio/2021 a agosto/2021, horário 11:00 as 13:00 hs (período com maior incidência solar) na Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Brasil (latitude 20°50'57.54"S e longitude 54°61'72.21"O).

O resumo gráfico dos procedimentos realizados neste capítulo 3 está demonstrado na figura 37.

Figura 37. Esquema gráfico para tratamento do efluente de WCVF alimentado com efluente de ETE enriquecido com CET.



Fonte: própria autora

As condições ambientais mais relevantes incluíram uma temperatura média anual de 24,5°C, com umidade relativa de 69%, clima tropical, com sol durante todo o período.

Os parâmetros físico-químicos analisados seguiram as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WEF, 2012).

A tabela 17 mostra os resultados das análises físico-químicas realizadas nos efluentes estudados neste capítulo. Os resultados das concentrações dos fármacos CET foram obtidos por extração em fase sólida (EFS), conforme procedimento descrito na seção 17.3, página 129.

Tabela 17- Caracterização físico-química dos efluentes de entrada e saída do *wetland* sem adição do fármaco CET (n=3).

Parâmetros	Concentrações	Concentrações	Eficiência (%)
	de entrada do WCVF	de saída do WCVF	
Temperatura (°C)	27,2 ± 4,4	27,9±3,9	-
pH	7,0 ± 0,2	6,4±0,4	-
Turbidez (NTU)	28,5 ± 12,0	4,9±1,8	80,7
DQO (mg L ⁻¹)	338,5 ± 8,0	84,3±42,3	79,9
DBO (mg L ⁻¹)	68,9 ± 40,0	20,3±3,3	66,4
NT (mg L ⁻¹)	21,1 ± 3,2	3,9 ± 2,3	81,3
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	2,4 ± 1,3	2,3±2,4	-
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	2,8 ± 0,8	4,5±1,2	-
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	4,4 ± 1,2	2,4±1,3	49,9
Fósforo (mg L ⁻¹)	4,4 ± 0,9	1,0±0,5	76,2
ST (mg L ⁻¹)	674,0 ± 122,7	550,1±92,1	17,9

Cetoprofeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$1,05 \pm 0,003$	$0,44 \pm 0,016$	58,1
Diclofenaco ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$0,53 \pm 0,002$	$0,11 \pm 0,002$	79,2

DQO=Demanda química de oxigênio; Demanda bioquímica de oxigênio;

N-NH₄⁺= Nitrogênio amoniacal; NT=Nitrogênio Total; ST=sólidos totais

17.2. Ensaio do Traçador no *Wetland* Construído

No reservatório, 2,0 kg de traçador salino (NaCl) foi misturado ao efluente com o volume de um pulso (190L), mais o volume morto abaixo do nível de sucção das bombas (100L), mais 10L por segurança, somando 300L e atingindo uma concentração de 6,7 g L⁻¹. A escolha do NaCl foi devido à fácil aquisição, custo, facilidade e possibilidade de leitura (COTA; VON SPERLING; PENIDO, 2011). Os ensaios tiveram a duração de 2,5 dias, com intervalos de aferição de condutividade a cada 30 minutos (total de 30 medições e/ou até voltar a condutividade inicial). Ao final do experimento, 10 pulsos tinham sido aplicados (FREITAS *et al.*, 2017). Cada pulso teve a duração de 9 minutos em intervalos de 2 horas.

Para leitura da concentração do sal no efluente, utilizou-se um condutivímetro (Instrutherm mod. CD-850 Digital Portátil). Para interpretação dos valores de condutividade e conhecimento da quantidade recuperada de NaCl, foi obtida a curva de variação de condutividade elétrica x concentração de NaCl em efluente de WCVF e obtida a equação: Conc (g L⁻¹) = - 0,6176 + 0,54108 * Cond (mS cm⁻¹) com R² = 0,9994; LD= 0,0812 g L⁻¹ e LQ= 0,2707 g L⁻¹.

Além disso, foi realizado o monitoramento da vazão ($1,28 \pm 0,30 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$) de saída do efluente a cada 30 minutos, durante todo o período do experimento (2,5 dias).

17.3. Extração em fase sólida (EFS)

Para avaliar a concentração de CET no efluente secundário da ETE (EF) e no efluente de saída do *wetland* (WCFV) foi utilizado a extração em fase sólida (EFS).

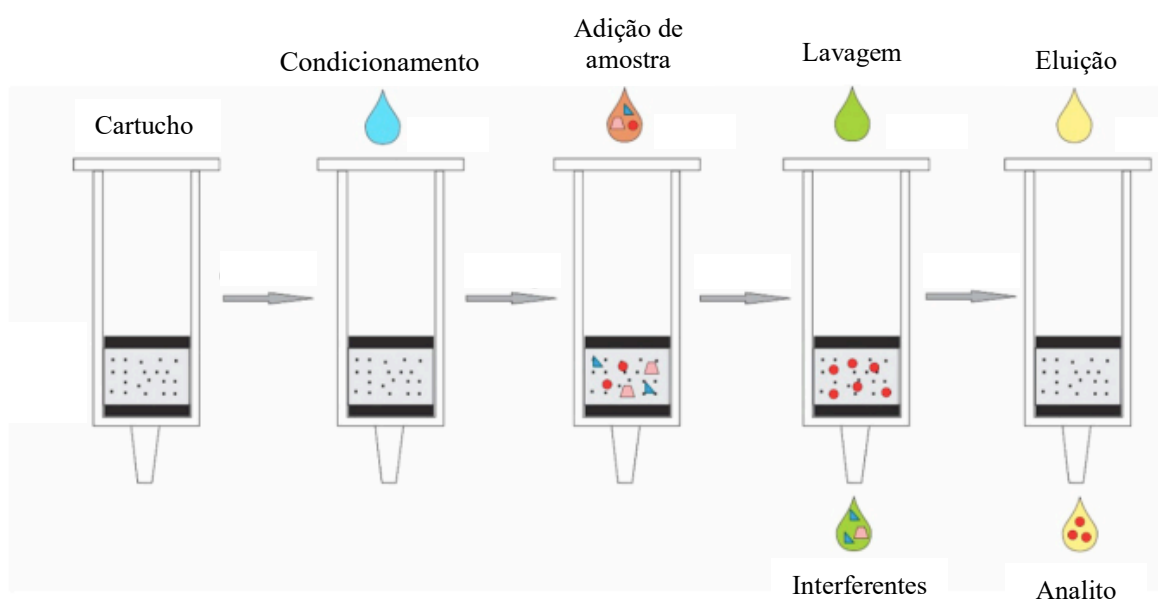
A EFS se tornou um dos principais métodos de extração de solutos de amostras líquidas nas últimas décadas. O principal sorvente empregado é o octadecilsilano (C18) ligado quimicamente sobre a sílica. Apesar do registro de uso de outros sorventes para a remoção de contaminantes orgânicos de amostras de água, o C18 continua sendo o cartucho mais amplamente empregado para esta finalidade (AGUIAR *et al.*, 2018).

Neste estudo foi utilizado cartuchos Strata C18-E (55 μm , 70A; 500mg/6mL; phenomenex). As fases móveis e soluções padrões foram preparadas com metanol ou

acetonitrila, ambos de grau cromatográfico e espectroscópico, que foram adquiridos da JT Baker (Phillipsburg, NJ, EUA).

Para a solução padrão de CET, foi preparado uma solução em 50 mL de água ultrapura, obtendo uma concentração final de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Amostras de efluente bruto (EF), saída do *wetland* construído (WCVF), solução padrão CET e branco (água ultrapura) foram eluídas em cartuchos conectados a um sistema de vácuo Manifold (phenomenex). O procedimento de extração consistiu na eluição de 20 mL de água ultrapura para ativação da fase sólida, seguida da eluição de 50 mL de amostras. Após a passagem da amostra, os cartuchos permaneceram por 5 min sob vácuo para secagem da fase sólida. Em seguida, 10 mL de solvente acetonitrila foram eluídos pelo cartucho para remoção de potenciais interferentes. Por fim, um volume de 10 mL do solvente de eluição (metanol) foi passado pelos cartuchos para recuperação do CET, conforme procedimentos representados na figura 38.

Figura 38. Representação do processo utilizado na extração fase sólida (EFS).



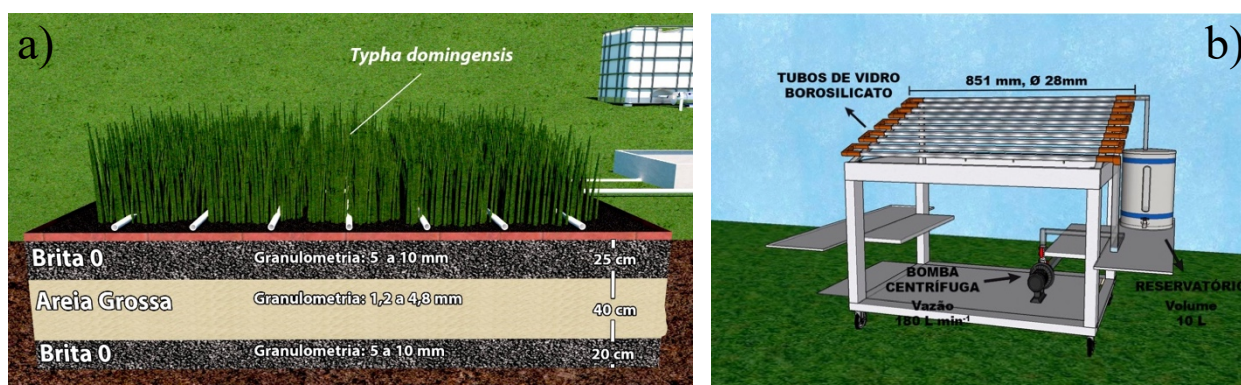
Fonte: (Adaptado de MARANATA *et al.*, 2021)

O solvente metanol foi evaporado em ambiente de N_2 e as amostras foram ressuspensas com acetonitrila. Os ensaios foram realizados em triplicata. Todos os extratos obtidos no processo de extração do fármaco CET na amostra de efluente foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

17.4. Procedimentos de degradação para remoção do CET por *wetland* construído combinado com processo foto-Fenton solar (WC+FFS)

Em 8L de efluente de WCVF contendo H_2O_2 e Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e pH 3,0 (WC+FFS3) e/ou $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /Citrato de sódio e pH 6,0 (WC+FFS6) foi bombeado de um tanque reservatório, com capacidade para 20 L, para os tubos de borossilicato (diâmetro interno 28 mm, comprimento 851 mm e espessura 4 mm, com área total iluminada de $0,2248 \text{ m}^2$) do reator solar, irradiados, com inclinação de 15° e voltados para o leste, continuamente recirculados por uma bomba centrífuga (Dancor, CP-4R, 1/4 hp M) que operava com vazão constante de 180 L min^{-1} , determinada por meio de um medidor de vazão por um tempo de 120 minutos, a partir das 11h, horário em que a radiação estava mais intensa. As quantidades de H_2O_2 , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e citrato de sódio variaram conforme tabela 18. Em todos os experimentos, o pH inicial foi ajustado com H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), e H_2O_2 (30% p/v) foi adicionado apenas no início dos procedimentos. A temperatura foi monitorada *in situ* e não ultrapassou 35°C em todos os experimentos. A dose de radiação solar (DRS) foi medida durante os experimentos através de um luxímetro digital (AKSO, AK310) e convertido para W m^{-2} com um fator de conversão apropriada ($1 \text{ Lux} = 0,0079 \text{ Wm}^{-2}$) (DAS *et al.*, 2019; MICHAEL *et al.*, 2020). Para garantir a independência entre os experimentos, o fotorreator solar (Fig. 39) era lavado com uma solução de H_2SO_4 1 M e enxaguado três vezes com água ultrapura para evitar que houvesse contaminação da reação anterior, o que poderia alterar as execuções subsequentes.

Figura 39. Esquema do *Wetland* Construído (a) e do Reator Solar (b) utilizados nos experimentos



Fonte: própria autora

Após o tratamento por reator solar as amostras foram avaliadas quanto aos parâmetros físico-químicos, toxicidade, carbono orgânico total (COT) e concentração de CET por CLAE. A concentração de H_2O_2 residual foi monitorada por tiras de teste analíticas de peróxido (Test

Peroxides, Merck Merckoquant) e a concentração foi a zero ou menor que $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ em todos os experimentos.

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, 2012). Os procedimentos detalhados estão descritos detalhadamente no apêndice, página 185.

17.6. Otimização dos experimentos aplicando planejamento experimental

Para a remoção do CET no efluente de WCVF pelo processo foto-Fenton solar em pH 3,0 foi aplicado um delineamento composto central (DCC) 2^2 com pontos axiais e adição de ponto central para investigar as variáveis que influenciaram na degradação do CET e na mineralização da matéria orgânica, a fim de otimizar o processo encontrando as condições experimentais que obtivesse maior % de degradação com o menor consumo de reagentes. A eficiência da reação de foto-Fenton é geralmente afetada pela concentração de H_2O_2 , pela concentração de íons ferro, pelo tempo de irradiação e pH (GUO; WANG, 2019; LI *et al.*, 2017; MIRZAEI *et al.*, 2017; XIAO *et al.*, 2018). Portanto, concentração de H_2O_2 e concentração de íons Fe^{2+} , foram escolhidos como variáveis independentes e a faixa de valores utilizados foram: (i) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10$ a 30 mg L^{-1} ; (ii) $[\text{Fe}^{2+}] = 3$ a 15 mg L^{-1} ; com tempo de irradiação, com máximo de 120 minutos de experimento (Tab. 18). A faixa de limites aplicada para as duas variáveis estudadas foi escolhida conforme ensaios preliminares e também em consulta na literatura (MITSIKA *et al.*, 2021). Onze experimentos com triplicata no ponto central foram aleatoriamente gerados pelo software Statistica Statsoft versão 10.

Tabela 18- Níveis do DCC indicando os valores das variáveis com adição do ponto central usados na investigação da degradação pelo processo combinado WC+FFS3*.

Variáveis independentes	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	5,86	10	20	30	34,14
$[\text{Fe}^{2+}] \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	0,51	3	9	15	17,49

*WC+FFS3 = *wetland* construído combinado com foto-Fenton solar em pH 3,0

Após a otimização das variáveis Fe^{2+} e H_2O_2 , um segundo modelo de planejamento experimental foi aplicado utilizando o modelo 2^2 fatorial com adição de ponto central, tendo a proporção Fe^{3+} :citrato e a concentração de H_2O_2 como variáveis independentes em pH 6,0, para investigar a melhor relação entre o Fe^{3+} e o citrato e a concentração de H_2O_2 que melhor influenciaram no aumento da degradação do CET e na mineralização da matéria orgânica, com menor quantidade possível de reagentes, com a vantagem de utilizar pH próximo da neutralidade. A faixa de concentração do H_2O_2 e a proporção de Fe^{3+} :Citrato utilizados estão na tabela 19. Sete experimentos com adição de triplicata no ponto central foram aleatoriamente gerados pelo software Statistica Statsoft versão 10.

Tabela 19- Níveis do planejamento fatorial 2^2 com pontos centrais adicionados para o processo WC+FFS6*

Variáveis independentes	Níveis		
	-1	0	+1
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L ⁻¹)	10	20	30
$[\text{Fe}^{3+}$:Citrato] (mol:mol)	1:1	1:2	1:3

*WC+FFS6 = *wetland* construído combinado com foto-Fenton solar em pH 6,0

A significância de cada modelo foi identificada usando o valor de *p-value* ($p < 0,05$). A validação estatística foi obtida pelo teste de análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95%.

17.7. Ensaio de Ecotoxicidade

17.7.1. *Artemia* sp

Os procedimentos detalhados para avaliação ecotoxicológica pelo bioindicador *Artemia* sp estão descritos no capítulo 1, seção 7.9.1, página 70.

17.7.2. *Lactuca sativa*

Os procedimentos detalhados para avaliação ecotoxicológica pelo bioindicador *Lactuca sativa* estão descritos no capítulo 1, seção 7.9.2, página 71.

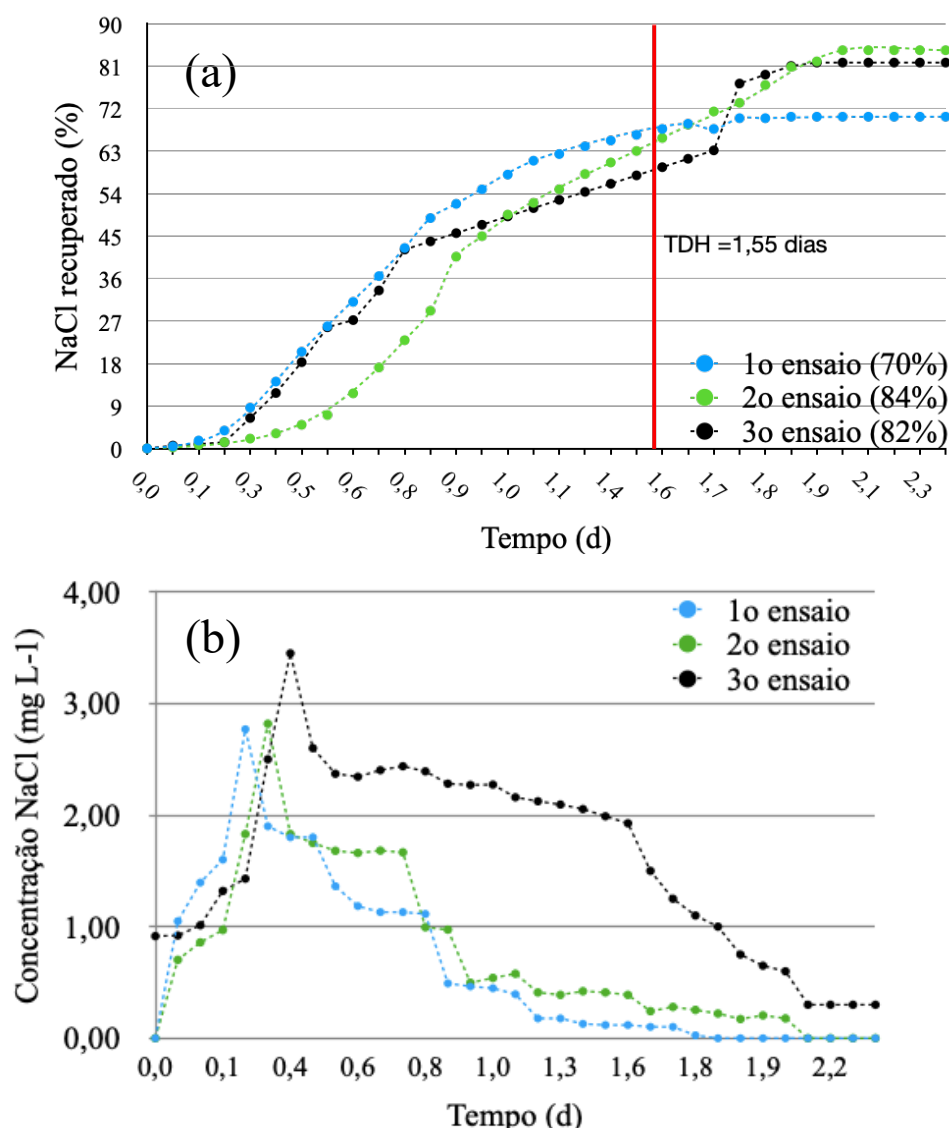
18 RESULTADOS E DISCUSSÕES

18.1. Ensaio do traçador salino no *wetland* construído

Foram realizados três ensaios com traçador salino cloreto de sódio (NaCl), utilizados anteriormente em estudos de *wetlands* construídos (WC) por (FREITAS *et al.*, 2017; MATOS *et al.*, 2015). A escolha do NaCl foi devido à fácil aquisição, baixo custo e facilidade de leitura dos resultados (COTA *et al.*, 2011). O primeiro ensaio foi realizado em setembro de 2020, repetido em maio de 2021 e em julho de 2022, tendo duração de 2,5 dias cada um. Os ensaios foram realizados com o objetivo de verificar o comportamento dos fluídos no WCVF.

As curvas de recuperação de massa de cada ensaio (curva azul - set/2020; curva verde maio/2021; curva preta – julho/2022), são apresentadas na figura 40a.

Figura 40. Comparação das curvas de recuperação de NaCl por tempo em resposta aos testes com traçador (a) e Comparação das curvas de Concentração de NaCl por tempo de resposta aos testes com traçador (b).



Com estes ensaios, foi possível encontrar o tempo de pico (t_p) do traçador, ou seja, o tempo onde havia a maior concentração do traçador salino na saída do WCVF. Após o monitoramento, foi possível construir as curvas de distribuição da concentração de NaCl (mg L⁻¹) no efluente ao longo do tempo, e das porcentagens de massa de NaCl recuperado.

Segundo HEADLEY; KADLEC, 2007 um teste com traçador é considerado confiável quando há pelo menos 80% de recuperação da sua massa. No teste 1 (set/2020 – curva azul – 70%) ocorreu uma menor recuperação do sal em relação ao teste 2 (maio/2021 – curva verde – 84%) e teste 3 (julho/2022 – curva preta – 82%), provavelmente porque o WCVF, em setembro de 2020, estava no primeiro ano de operação. Esse comportamento pode estar vinculado com o processo de retenção de sólidos no meio filtrante, desencadeando conjuntamente retenção de sal (METCALF; EDDY, 2015).

Na figura 40b podemos observar que o tempo de pico (t_p) do traçador foi atingido em 0,2, 0,3 e 0,4 dias para o 1º, 2º e 3º ensaio, respectivamente.

Tabela 20- Parâmetros hidrodinâmicos, após a aplicação do traçador salino no WCVF.

Indicador Hidrodinâmico	Ensaio 1 (Set/2020)	Ensaio 2 (Maio/2021)	Ensaio 3 (Julho/2022)
t_i (d)	0,05	0,02	0,02
t_{10} (d)	0,18	0,17	0,17
t_p (d)	0,20	0,30	0,40
t_{50} (d)	0,50	0,27	0,38
t_{90} (d)	0,95	0,52	0,71
$\tau_{médio}$ (Tempo médio de passagem ou percolação)	0,38	0,25	0,47
Recuperação de massa (%)	70	84	82

Os resultados dos testes do traçador (Tab. 20) mostraram que o tempo médio de percolação ($\tau_{médio}$) aumenta à medida que as plantas se desenvolvem. Além disso, o maior $\tau_{médio}$ foi obtido no 3º ensaio, que pode estar relacionado à redução da permeabilidade do meio filtrante, ocasionada pelo crescimento das raízes e rizomas das plantas (DECEZARO *et al.*, 2018).

Os valores de $\tau_{médio}$ foram similares aos valores medianos (t_{50}). No entanto, obteve-se a situação mais comum, em que o $\tau_{médio}$ foi superior ao t_{50} no 3º ensaio, pois ambos seriam

teoricamente iguais caso a distribuição dos tempos de residência fosse totalmente simétrica em torno do valor médio (ZUMALACARREGUI, 2018). Isto ocorre principalmente por considerar que o WCVF já se encontra em sua fase madura (2-3 anos de operação). A colmatção e o acúmulo de matéria orgânica podem modificar drasticamente sua hidrodinâmica (GIRALDI *et al.*, 2009). Segundo (MORRIS; KNOWLES, 2011), a presença de raízes promove resistência ao escoamento no meio, de forma que a água (ou esgoto) escoar por caminhos em que não haja influência da vegetação, o que pode ter influenciado na redução do $\tau_{\text{médio}}$. Sabendo que o sistema está sendo operado continuamente há mais de 2 anos, a possível presença de zonas mortas e caminhos preferenciais reduzem valor do $\tau_{\text{médio}}$.

A ineficiência hidráulica que os sistemas de filtro, como os *wetlands* apresentam, permitem que o efluente saia com certa antecedência, por passar por caminhos preferenciais não ocupando todo o reator. Portanto não ocorre a total remoção dos poluentes, o que justifica a utilização dos POAs como mais uma barreira para aumentar a eficiência de remoção dos poluentes emergentes.

18.2. Extração em fase sólida (EFS)

A EFS é uma técnica de separação sólido-líquido, baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida clássica e empregada no isolamento de um analito para posterior análise. O processo EFS envolve várias etapas como condicionamento do cartucho, adição da amostra, remoção de interferentes e eluição (LANÇAS, 2004).

Para avaliar a concentração de CET no efluente de WCVF, foram realizadas cinco coletas, uma a cada pulso (a cada 2 horas) e no tempo de pico do traçador (7,2 horas), para avaliar em qual tempo teríamos a maior concentração do fármaco. As concentrações de CET, após a EFS, foram analisadas através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

No primeiro e no segundo pulso não foi possível identificar a presença do CET. A partir do terceiro pulso (após ± 6 horas) o CET já começou a ser detectado, e no tempo de pico do traçador (t_p)(7,2 horas; próximo ao 4º pulso) foi encontrado a maior concentração de CET no efluente, confirmando que o comportamento do fármaco estava semelhante ao comportamento do traçador salino. Na 4ª batelada (após ± 8 horas), a concentração de CET foi menor que a concentração no t_p . Este resultado foi importante para podermos confirmar que as coletas do efluente na saída do WCVF, deveriam ocorrer no t_p do traçador. Este ensaio foi realizado em maio de 2021, logo após o segundo ensaio do traçador salino.

Alíquotas de 50 mL de amostra de efluente de WCVF foram coletadas para realizar a extração EFS, conforme procedimento descrito neste capítulo, seção 17.3, página 129.

Na tabela 21 destacamos que no efluente de WCVF (efluente de estudo), a concentração de CET encontrada foi de 2,13 mg L⁻¹. Também destacamos que houve alta recuperação do padrão de CET (85%) e que os valores de RSD (%) não ultrapassaram 10%. BOLEDA *et al.*, 2013 tiveram recuperações de 86% e 79% para Triclosan e Cetoprofeno, respectivamente. Neste estudo, todas as concentrações encontradas ficaram acima dos valores de LQ e LD.

Tabela 21- Concentração de CET recuperada por EFS nos efluentes estudados.

Amostras (n=3)	Concentração (mg L ⁻¹)	LD µg/L	LQ µg/L	RSD (%)
EF+CET	8,47 ± 0,017	11,58	38,61	0,63
WCVF (coleta no t _p)	2,13 ± 0,004	15,54	51,81	2,83
Padrão CET (1,0 mg L ⁻¹)	0,85 ± 0,004	12,56	41,88	1,40

EF+CET = Efluente pós-reator UASB com adição de 10 mg L⁻¹ de CET (Efluente de entrada do *wetland*)
 WCVF = Efluente de saída do *wetland* após a passagem de EF+CET.

Estes resultados mostraram que podemos utilizar o t_p do traçador como referência para encontrar o tempo de coleta que terá maior concentração de CET na saída do WCVF. Também foi constatado que somente o WCVF removeu 75% do CET, indicando a necessidade de um tratamento pós-*wetland*, para maior porcentagem de remoção.

Em 2020, um estudo de Casierra-Martinez e colaboradores mostrou que quando os autores usaram um sistema *wetland*, encontraram 56% de remoção de diclofenaco (DCF) e 40% de remoção de carbamazepina (CBZ), e quando usaram um sistema combinado WC+foto-Fenton solar tiveram remoções de 83% para o DCF e 61% para a CBZ (CASIERRA-MARTINEZ *et al.*, 2020).

18.3. Delineamento Composto Central (DCC) para o sistema *wetlands* construídos combinados com foto-Fenton solar em pH =3,0 (WC+FFS3).

O processo foto-Fenton é um processo de oxidação avançado que utiliza o radical hidroxila para descontaminar a água. Sua não seletividade o torna ideal para a remoção de uma variedade de compostos orgânicos. Parâmetros ótimos como pH, concentração de peróxido de hidrogênio e ferro, a dose de irradiação entre outros fatores são importantes para realizar um processo foto-Fenton eficiente (ORTEGA-GÓMEZ *et al.*, 2016). Assim o *design* de experimentos foi utilizado para identificar os fatores que influenciam o processo foto-Fenton

utilizando a luz do sol como fonte de irradiação e promover a otimização das variáveis Fe^{2+} e H_2O_2 .

A tabela 22 mostra os resultados de % de degradação e mineralização, para os diferentes experimentos.

Tabela 22- Resultados do Delineamento Composto Central (DCC) para o processo WC + FFS3. (C) = pontos centrais.

Ensaio	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1})	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L^{-1})	Mineralização (%)	Degradação (%)
3	30,00	3,00	11,87	58,00
11 (C)	20,00	9,00	34,50	97,00
6	34,14	9,00	28,63	74,00
5	5,86	9,00	11,23	35,00
8	20,00	17,48	16,35	61,00
7	20,00	0,51	5,80	30,00
10 (C)	20,00	9,00	36,20	97,20
1	10,00	3,00	4,58	35,00
4	30,00	15,00	15,54	86,00
9 (C)	20,00	9,00	37,07	96,00
2	10,00	15,00	8,81	25,00

* A cor vermelha na tabela indica os melhores resultados de mineralização e degradação

Os pontos centrais (20,00 mg L^{-1} de H_2O_2 e 9,00 mg L^{-1} de Fe^{2+}) apresentaram as melhores condições de reação, obtendo maiores valores de remoção de mineralização ($35,9 \pm 1,3\%$) e degradação ($96,7 \pm 0,64\%$) para o sistema combinado WC + FFS3 em 120 minutos de experimento, $\text{DRS}_{\text{UV}} = 58,20 \text{ W m}^{-2}$, consumindo uma energia acumulada de $Q_{\text{UV}} = 3,8 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$, com nível de significância de 95%.

Os valores críticos para a otimização da reação foram calculados usando o software Statistica 10, que gerou os seguintes valores: 22,58 mg L^{-1} de H_2O_2 e 9,61 mg L^{-1} de Fe^{2+} para a % de mineralização e 24,72 mg L^{-1} de H_2O_2 e 10,44 mg L^{-1} de Fe^{2+} para a % de degradação. Pode se observar que os valores destas variáveis obtidos pelo software estatístico estão muito próximos dos valores utilizados neste trabalho, nos ensaios dos pontos centrais, indicando a boa adequação do modelo matemático às concentrações das variáveis utilizadas experimentalmente.

Ao comparar o ensaio 6 com os pontos centrais, observamos que ao aumentar a concentração de H_2O_2 ocorre uma redução na % de degradação e na % de mineralização. Isso

mostra que o aumento da concentração do oxidante deve ter um limite para evitar a recombinação dos radicais hidroxila pelo excesso de peróxido de hidrogênio, inibindo a mineralização e degradação do CET.

Os efeitos avaliados no DCC são divididos em efeitos lineares (L), importante para avaliação da significância de cada variável no processo; efeitos de interação, que avalia a influência de uma variável sobre a outra e os efeitos quadráticos (Q), que são importantes para a verificação de curvatura na superfície de resposta, e portanto, para encontrar o ponto ótimo daquela variável.

Na figura 40a, as variáveis quadráticas (Q): $[Fe^{2+}]$ e $[H_2O_2]$ e a variável linear (L) e $[H_2O_2]$ foram significativas estatisticamente ($p < 0,05$). Isso indica que a otimização do processo é fortemente dependente destas variáveis. Neste modelo, DCC 2², não houve interação significativa entre $[Fe^{2+}]$ e $[H_2O_2]$. Também se observa que os valores de Fe^{2+} e H_2O_2 são negativos, indicando que a mineralização é favorecida com concentrações baixas destas variáveis.

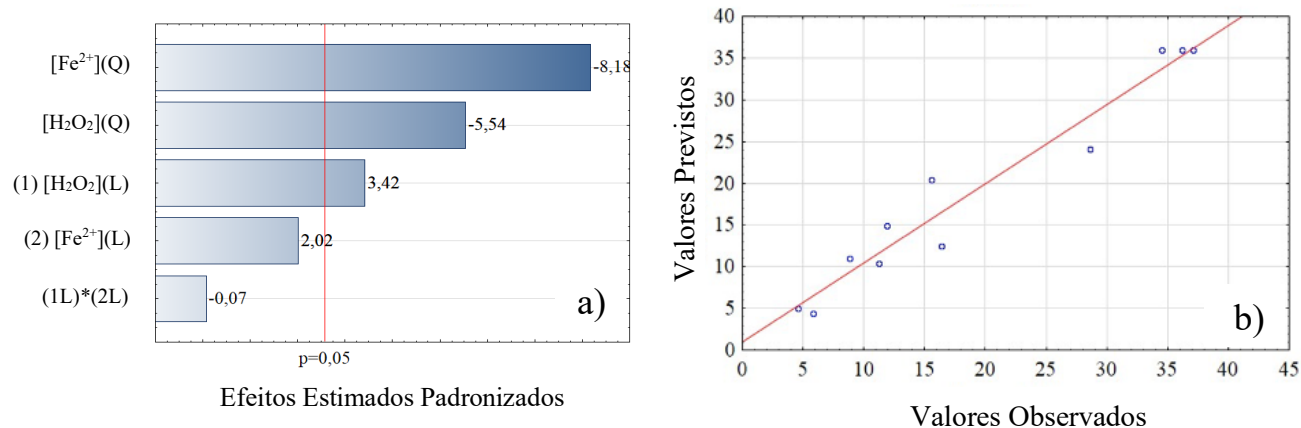
Os valores observados (pontos em azul no gráfico) e os previstos (linha contínua em vermelho) são apresentados nas figuras 41b e 43b para as respostas: % mineralização ($R^2 = 0,9492$ e $R^2_{ajustado} = 0,8984$) e % degradação do CET ($R^2 = 0,97676$ e $R^2_{ajustado} = 0,95352$), respectivamente. Os valores observados estão próximos do comportamento linear. O valor do $R^2_{ajustado}$ pelo modelo é próximo ao valor de R^2 observado para ambas as respostas e, portanto o modelo foi satisfatório estatisticamente (SILVA *et al.*, 2016; KASIRI; KHATAEE, 2011).

Modelos empíricos da eficiência da % de mineralização (%MIN) e da eficiência da % de degradação (%DEG) foram gerados a partir dos coeficientes de regressão estimados, considerando as variáveis e suas relações mútuas.

$$\%MIN = 46,6584 + 4,2328*[Fe^{2+}] - 0,09322*[Fe^{2+}]^2 + 7,39697*[H_2O_2] - 0,3819*[H_2O_2]^2 - 0,002233*[Fe^{2+}]*[H_2O_2].$$

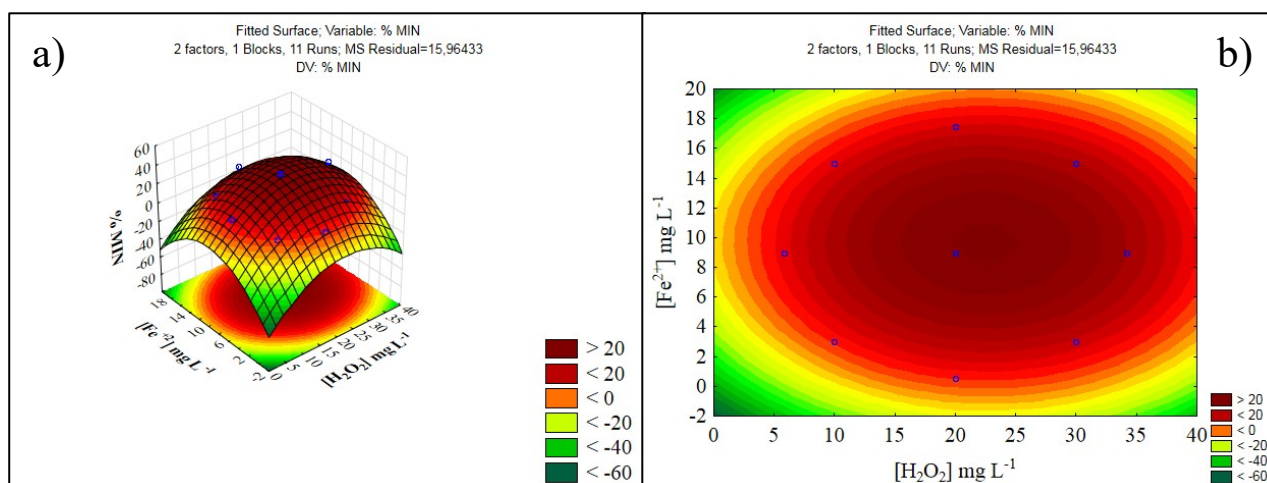
$$\%DEG = 61,5504 + 8,6477*[Fe^{2+}] - 0,2083*[Fe^{2+}]^2 + 10,7883*[H_2O_2] - 0,7037*[H_2O_2]^2 + 0,15833*[Fe^{2+}]*[H_2O_2].$$

Figura 41. Gráfico de Pareto (a) e Valores previstos versus observados (b) experimentalmente para os efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de mineralização do processo WC + FFS3.



Para compreender melhor o comportamento das variáveis significativas, foram gerados gráficos de superfície de resposta tridimensional e as curvas de nível construídas entre as variáveis $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ (Fig.42a e 42b). Observa-se que na faixa de 20 mg L^{-1} de $[H_2O_2]$ são necessários no máximo $8 \text{ a } 10 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} (Fig. 42b). Conforme a concentração de Fe^{2+} ou H_2O_2 é aumentada ou diminuída verifica-se um decaimento na % de mineralização. Este efeito no aumento das concentrações pode estar relacionado a reações competitivas que consomem o radical HO^{\bullet} , principal responsável pela oxidação das moléculas orgânicas (WANG; XU, 2012). Na figura 42b foi possível observar que os pontos experimentais (pontos azuis) ficaram dentro da região de maior % de mineralização (região vermelha), indicando que os experimentos foram adequados neste modelo.

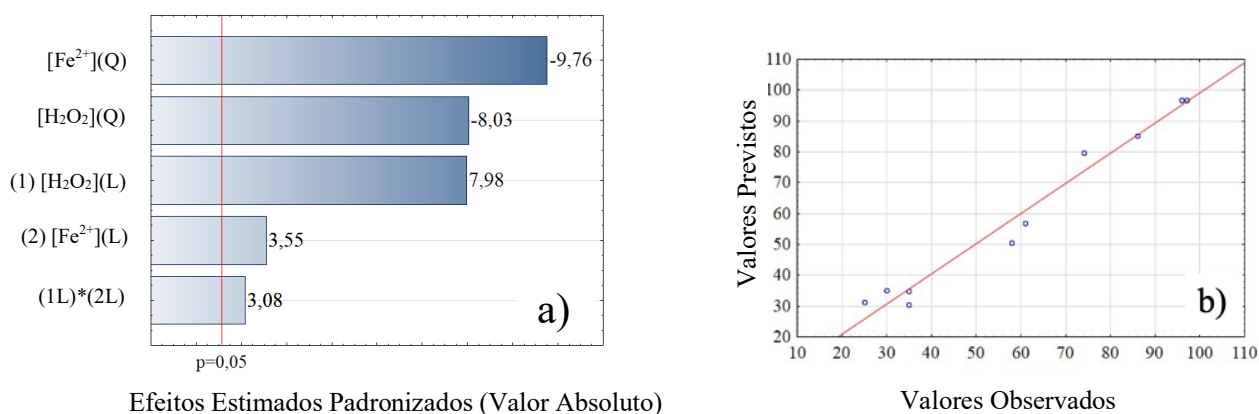
Figura 42. Gráficos de Superfície de Resposta em relação a resposta de porcentagem de mineralização do processo WC + FFS3.



Efluentes domésticos são matrizes complexas contendo Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- entre outros. Estas espécies podem interferir na eficiência do processo por iniciar reações em cadeia com o H_2O_2 . O íons HCO_3^- , CO_3^{2-} e Cl^- , podem reagir com HO^\bullet . Os íons NO_3^- e NO_2^- também agem sequestrando HO^\bullet , diminuindo a eficiência dos processos (BUSTILLO-LECOMPTE *et al.*, 2016; LITTER, 2005).

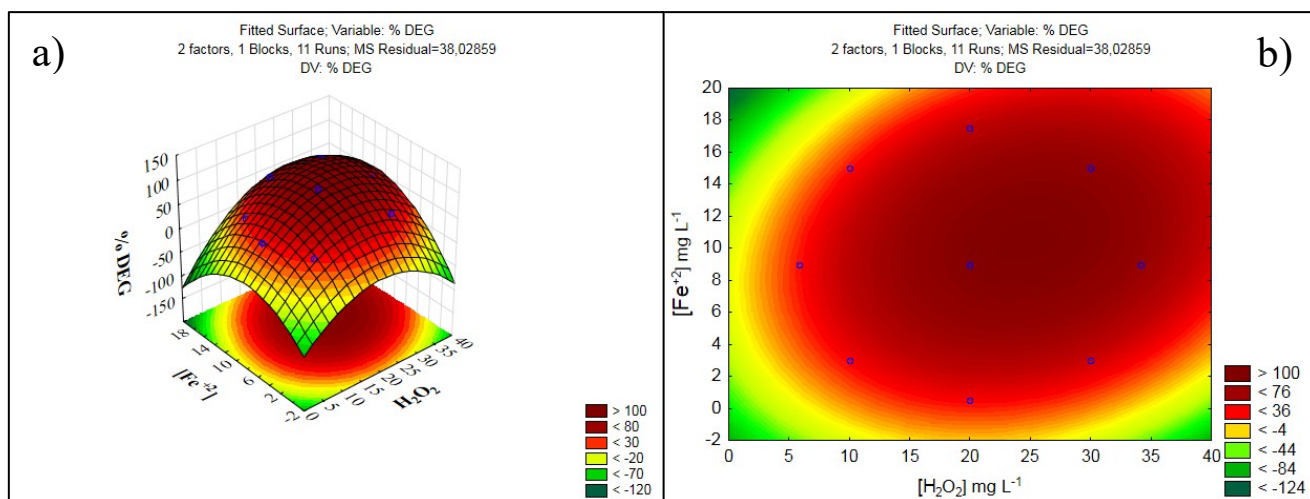
Para a degradação do CET no efluente, todas as variáveis quadráticas (Q) e lineares (L): $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e a interação entre Fe^{2+} e H_2O_2 foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$) (Fig. 43a) evidenciando que todas as variáveis devem ser consideradas na otimização do tratamento.

Figura 43. Gráfico de Pareto (a) e Valores Previstos versus Observados (b) experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de degradação do CET.



Na figura 44a e 44b é apresentado respectivamente, o gráfico de superfície de resposta e as curvas de nível construídas a partir da interação entre as variáveis $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Figura 44. Gráficos de Superfície de resposta (a) e (b) Curva de nível dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de degradação do CET.



Podemos observar a interação e o efeito de inibição conforme aumentamos ou diminuimos as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 . A interação entre Fe^{2+} e H_2O_2 apresentou comportamento sinérgico para a resposta de % de degradação do CET. Também foi observado que o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio tem um limite, pois aumentando a concentração acima de 20 mg L^{-1} a % de degradação começa a diminuir, como também pode ser visto no ensaio 6 (Tab. 22; pág. 131).

Do mesmo modo, podemos observar no ensaio 8, que mantendo a concentração de H_2O_2 em 20 mg L^{-1} e aumentando a concentração de Fe^{2+} , a % de mineralização e % de degradação diminui. Isso mostra que a taxa de degradação e mineralização é muito dependente da concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 (BUSTILLO-LECOMPTE *et al.*, 2016; LITTER, 2005; OLMEZ-HANCI *et al.*, 2011), que é aumentada até um valor considerado ótimo especialmente pela quantidade de $\text{HO}\cdot$ formado. Contudo, qualquer aumento adicional pode resultar em uma redução da eficiência de mineralização e degradação do CET, devido a reações secundárias que consomem os radicais $\text{HO}\cdot$.

Em doses altas de peróxido de hidrogênio houve o efeito inibitório na degradação do CET. Com grandes quantidades de $\text{HO}\cdot$ pode haver a recombinação dos radicais regenerando H_2O_2 .

Nas equações de 34 a 42 são apresentadas as principais reações de consumo de radical $\text{HO}\cdot$ que podem ocorrer durante o tratamento.



18.4. Planejamento experimental fatorial para o sistema *wetlands* construídos combinados com foto-Fenton solar em pH =6,0 (WC+FFS6).

O processo foto-Fenton é uma opção atraente entre as alternativas de tratamento, uma vez que degrada várias classes de poluentes orgânicos (CLARIZIA *et al.*, 2017). No entanto, o foto-Fenton clássico é limitado a uma faixa estreita de pH (2,5–3,0). Dependendo do pH natural do efluente, isso requer acidificação seguida de neutralização, aumentando os custos da operação. Uma possibilidade de contornar essa desvantagem é o uso de ligantes orgânicos biodegradáveis e não tóxicos de baixa massa molar como o citrato, que formam complexos com o ferro, aumentam a faixa de pH de operação para quase neutro (GOMES JÚNIOR *et al.*, 2020; O'DOWD; PILLAI, 2020; SILVA *et al.*, 2007).

Neste estudo, após a otimização das variáveis Fe^{2+} e H_2O_2 obtidos por DCC (planejamento anterior em pH 3,0), um novo planejamento experimental fatorial 2^2 com triplicata no ponto central foi realizado para o processo combinado WC + FFS6. Após $\text{DRS}_{\text{UV}}=56,97 \pm 1,66 \text{ W m}^{-2}$, o processo consumiu uma energia acumulada média de $Q_{\text{uv}}=3,69 \pm 0,11 \text{ kJ}_{\text{uv}} \text{ L}^{-1}$, no qual a proporção 1:3 do complexo $[\text{Fe}^{3+}:\text{Citrato}]$ apresentou alta eficiência de degradação do CET ($95 \pm 0,20\%$) e de mineralização da matéria orgânica (39,0 \pm 0,65%) (COT) (ensaio 4, Tab. 23). Resultados semelhantes foram obtidos por (GOMES JÚNIOR *et al.*, 2020), utilizando foto-Fenton solar em pH 6,0, onde a proporção 1:3 de $[\text{Fe}^{3+}:\text{citrato}]$ foi mais eficiente para a degradação do Fipronil. A eficiência do citrato férrico também foi demonstrada em um estudo de SHARMA e colaboradores (2019) na % de descoloração do azul de metileno pelo processo foto-Fenton solar em período ensolarado (89,90%) e nublado (51,22%), respectivamente.

Tabela 23- Resultados do Planejamento Experimental Fatorial para o processo WC + FFS6.

Ensaio	$[\text{Fe}^{3+}:\text{Citrato}]$	H_2O_2 (mg L^{-1})	Mineralização (%)	Degradação (%)
5 (C)	1:2	20,00	21,05	70,05
1	1:1	10,00	11,00	49,80
4	1:3	30,00	39,00	95,00
6 (C)	1:2	20,00	20,00	69,80
3	1:1	30,00	7,22	45,60
2	1:3	10,00	30,15	85,00
7 (C)	1:2	20,00	19,85	70,20

* A cor vermelha na tabela indica os melhores resultados de mineralização e degradação

A partir dos resultados da tabela 23, foi construído o gráfico de Pareto para a mineralização (Fig. 44a). Foi possível observar que a proporção $[\text{Fe}^{3+}:\text{Citrato}]$ foi a variável mais importante estatisticamente e a interação entre H_2O_2 e $[\text{Fe}^{3+}:\text{Citrato}]$ foram consideradas significativas ($p < 0,05$).

Na figura 45a, a interação significativa $[\text{Fe}^{3+}:\text{citrato}] \times \text{H}_2\text{O}_2$ apresentou sinergismo entre as variáveis. Tal efeito pode ser observado no ensaio 4, tabela 23, que os maiores valores destas variáveis apresentaram maior % de mineralização. Efeito contrário pode ser observado nos ensaios 2 e 3, que diminuindo o valor de uma destas variáveis a % de mineralização diminuiu.

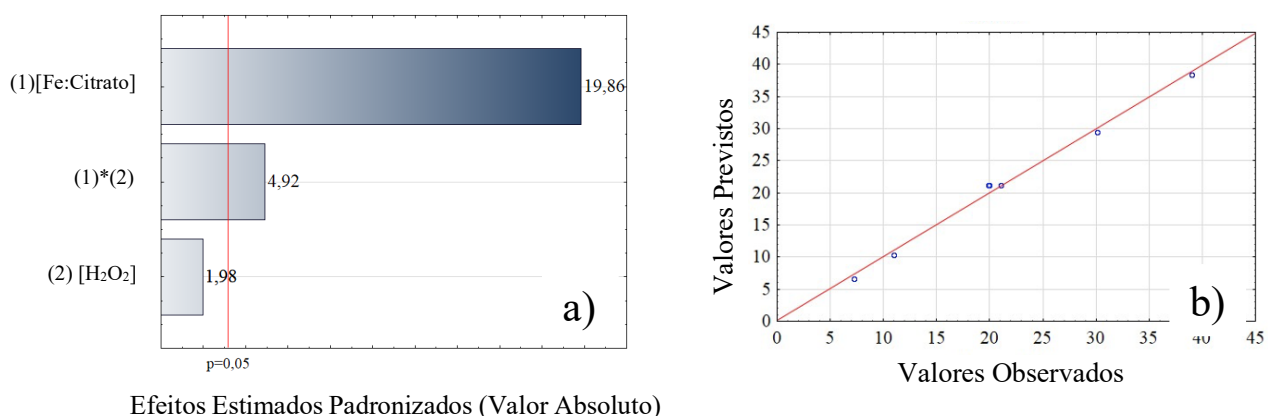
Na figura 45b, está apresentado o gráfico dos valores previstos versus valores observados. Os pontos em azul são os pontos experimentais e seguiram a tendência dos valores previstos, ficando próximos da linha vermelha, indicando que os experimentos apresentaram boa adequação ao modelo matemático, com $R^2 = 0,99295$ e $R^2_{\text{ajustado}} = 0,9859$.

Um modelo empírico da eficiência da mineralização (%MIN) e da degradação (%DEG) foi gerado a partir dos coeficientes de regressão estimados, considerando as variáveis e suas relações mútuas.

$$\% \text{ MIN} = 5,8114 + 6,4175 * [\text{Fe:citrato}] - 0,50475 * [\text{H}_2\text{O}_2] + 0,31575 * [\text{Fe:citrato}] * [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$\% \text{ DEG} = 38,35 + 14,05 * [\text{Fe:citrato}] - 0,565 * [\text{H}_2\text{O}_2] + 0,355 * [\text{Fe:citrato}] * [\text{H}_2\text{O}_2]$$

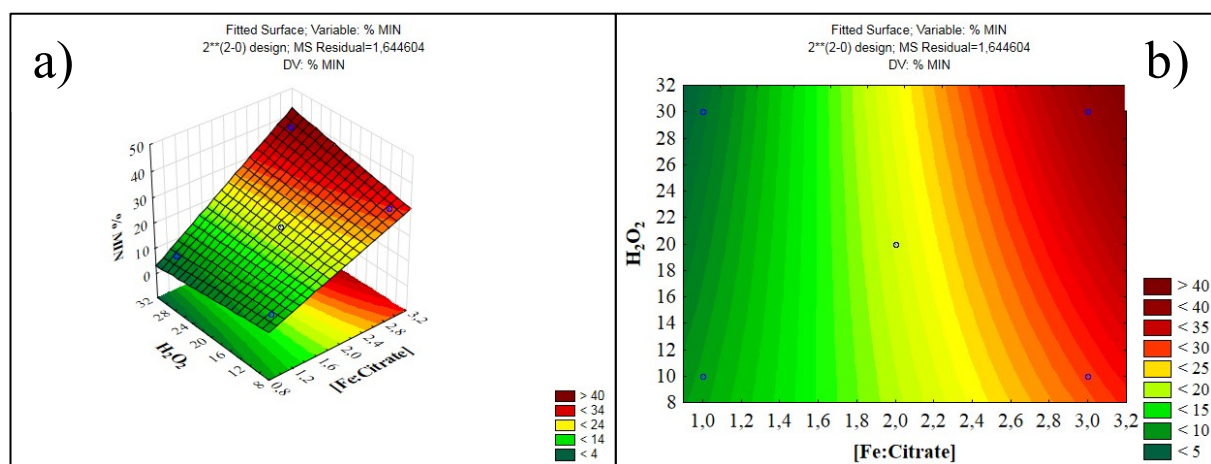
Figura 45. (a) Gráfico de Pareto e (b) Valores Previstos versus Valores Observados experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de mineralização.



Nas figuras 46a e 46b são apresentados respectivamente a superfície de resposta tridimensional e as curvas de nível construídas entre as variáveis $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{3+}:\text{citrato}]$.

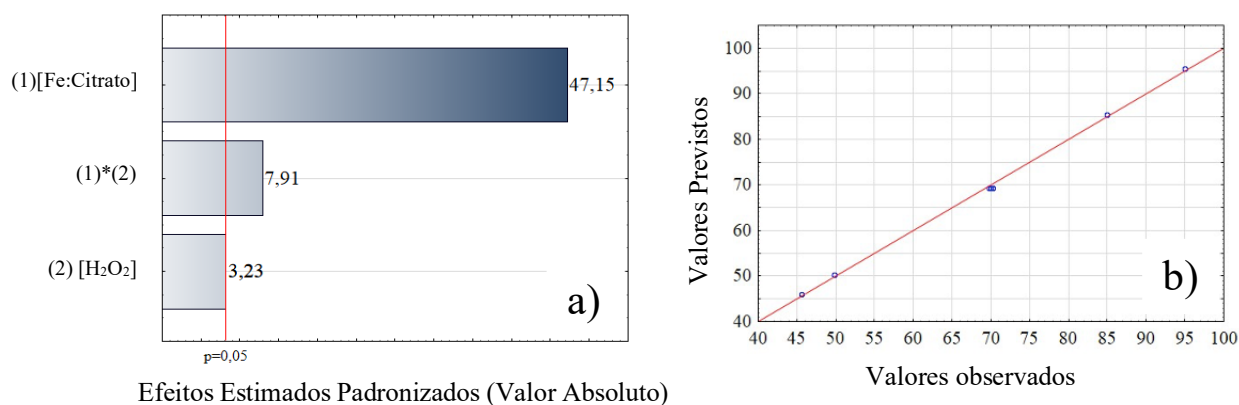
Observa-se que aumentando a proporção Fe^{3+} :Citrato a % de mineralização aumenta significativamente. Na figura 46a, confirmamos que a concentração de H_2O_2 não foi significativa para o aumento da mineralização da matéria orgânica no efluente (região em verde, Fig. 46b), somente a interação entre as duas variáveis independentes contribuem para o aumento da mineralização. Este efeito é atribuído pela reação entre o H_2O_2 e o complexo citrato férrico e pH da solução, as quantidades de H_2O_2 e as razões Fe^{3+} :citrato determinam a quantidade de espécies reativas de oxigênio em soluções aquosas, afetando assim a fotodegradação dos compostos (SHARMA *et al.*, 2019).

Figura 46. Gráficos de Superfície de resposta (a) e Curva de nível (b) dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de mineralização.



Para a degradação do CET no efluente pelo processo combinado entre WC + FFS6, todas as variáveis foram significativas (Fig. 47a) mostrando a importância das variáveis escolhidas para a otimização do processo de degradação em pH próximo do neutro.

Figura 47. Gráfico de Pareto (a) e Valores Previstos versus Observados (b) experimentalmente dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de degradação do CET.



Efeitos Estimados Padronizados (Valor Absoluto)

Valores observados

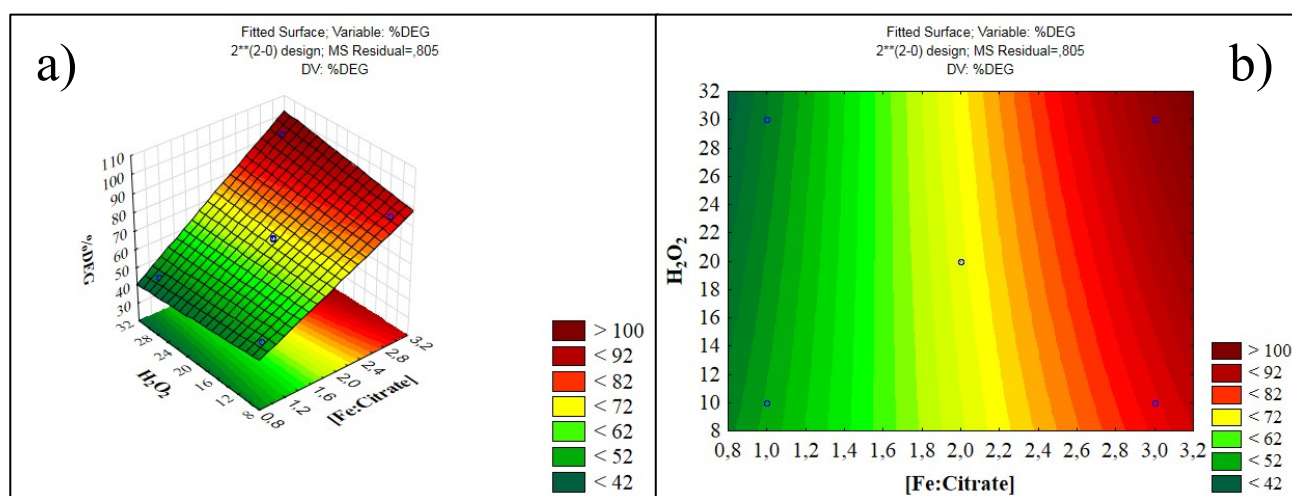
Na figura 47a, está apresentado o gráfico de Pareto para a variável de resposta % de degradação. Todas as variáveis foram importantes para o processo, porém a proporção Fe^{3+} :citrato foi a variável com maior significância. Isso se deve ao fato que o complexo férrico possibilita a reação em pH próximo do neutro devido seu maior rendimento quântico de geração de Fe^{2+} ($\Phi\text{Fe}^{2+} = 0,28$ a 366 nm para Fe^{3+} :citrato) (CLARIZIA *et al.*, 2017), que favorece o consumo de H_2O_2 , gerando radicais HO^\bullet mais rapidamente. As variáveis Fe^{3+} :citrato e H_2O_2 apresentaram seus valores positivos, indicando que o aumento destas variáveis favorece a % de degradação do CET no efluente estudado. A interação entre as variáveis $[\text{Fe}^{3+}$:citrato] \times $[\text{H}_2\text{O}_2]$ também apresentou valor positivo, indicando sinergismo.

Na figura 47b, está apresentado o gráfico dos valores previstos versus valores observados. Os pontos em azul são os pontos experimentais e seguiram a tendência dos valores previstos, ficando próximos da linha vermelha, indicando que os experimentos apresentaram boa adequação ao modelo matemático, apresentando $R^2 = 0,99869$ e $R^2_{\text{ajustado}} = 0,99739$.

A proporção de Fe^{3+} :Citrato também foi a variável independente mais importante estatisticamente. Todas as variáveis apresentaram valores positivos, indicando que a % de degradação é favorecida com o aumento da concentração.

Na figura 48 também podemos observar o efeito sinérgico entre a interação significativa de Fe^{3+} :Citrato \times H_2O_2 . Isto está de acordo com o que observamos na tabela 23, ensaio 4, que com a maior concentração de H_2O_2 e maior proporção entre Fe^{3+} :Citrato, foi obtido maior porcentagem de degradação.

Figura 48. Gráficos de Superfície de resposta (a) e Curva de nível (b) dos efeitos de cada variável sobre suas interações em relação a resposta de porcentagem de degradação do CET.



A degradação do CET pelo processo CW+FFS6 diminui significativamente quando utilizamos Fe^{3+} :citrato na menor proporção (1:1), como mostram os ensaios 1 e 3. Isso ocorre devido a diminuição na concentração do Fe^{3+} dissolvido e conseqüentemente a diminuição no consumo do H_2O_2 (DE LUCA *et al.*, 2015; GOMES JÚNIOR *et al.*, 2020).

A eficiência deste processo aumentou quando foi ajustado a proporção molar de Fe^{3+} :citrato para 1:3. Essas condições evitaram a precipitação de ferro como hidróxidos de ferro e evitaram a competição do citrato pelos radicais hidroxila (DE LUCA *et al.*, 2015). A degradação do CET pelo processo combinado WC + FFS6 na presença do complexo citrato férrico pode ser atribuída a fotoatividade da espécie Fe^{3+} :citrato, que gera Fe(II) com um rendimento quântico relativamente alto. Em pH mais alto, a espécie dominante é $\text{O}_2^{\bullet-}$, que favorece a formação de H_2O_2 e conseqüentemente $\text{HO}\cdot$. Nas soluções de Fe^{3+} :citrato, não houve precipitação, pois segundo (BALMER; SULZBERGER, 1999) isso ocorre somente após longos períodos de irradiação. Portanto as condições otimizadas foram: Fe^{3+} :citrato (1:3) ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{UV} = 56,97 \text{ W m}^{-2}$; $Q_{\text{uv}} = 3,69 \text{ kJ}_{\text{uv}}\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,0$; em 120 minutos de experimento.

O uso da radiação UV para os processos foto-Fenton tem sido comprovado a melhora na degradação de contaminantes orgânicos (COLINA-MÁRQUEZ; CASTILLA-CABALLERO, 2013; EXPÓSITO *et al.*, 2016; KLAMERTH *et al.*, 2010a;2010b; QUIÑONES *et al.*, 2015). Na tabela 24 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas dos efluentes estudados.

Tabela 24- Análises Físico-Químicas do efluente com 25 mg L⁻¹ de CET antes e após os tratamentos por WC + FFS. (n=3)

Amostras	pH	Condutividade (mS cm ⁻¹)	Turbidez (NTU)	DQO (mg L ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)	Mineralização (%)	Degradação (%)	Eficiência (%)		
								Turbidez	DQO	DBO
Entrada WC	7,72 ± 0,25	0,48 ± 0,04	28,50 ± 12,01	229,5 ± 6,80	95 ± 2,20	-	-	-	-	-
WCVF	5,57 ± 0,42	0,69 ± 0,02	7,20 ± 1,23	128,0 ± 11,31	72,5 ± 1,10	-	-	74,7	44,2	23,7
Fotólise	6,0	0,79 ± 0,05	15,01 ± 0,23	96,0 ± 6,36	12,5 ± 0,35	9,7 ± 0,015	53,5±0,042	47,3	58,2	86,8
WC + FFS3	3,0	1,42 ± 0,16	7,54 ± 0,09	32,0 ± 2,24	2,0 ± 0,15	35,92 ± 1,31	96,6± 0,58	73,5	86,1	97,9
WC + FFS6	6,0	0,61 ± 0,04	4,56 ± 0,17	32,0 ± 1,82	2,9 ± 0,28	39,0 ± 0,65	95,0± 0,20	84	86,1	96,9

DQO=Demanda Química de Oxigênio; DBO=Demanda Bioquímica de Oxigênio.
(±) desvio padrão;

Os sistemas combinados WC + FFS3 e WC + FFS6 foram eficientes na melhora dos parâmetros físico-químicos dos efluentes tratados. O desempenho de remoção de DQO (86,0% para ambos os tratamentos), DBO (98% e 97% para WC + FFS3 e WC + FFS6, respectivamente) e turbidez (73,5% e 84,0% para WC + FFS3 e WC + FFS6, respectivamente), atenderam a legislação vigente (CONAMA 357/2005 e 430/2011) e os sistemas combinados foram mais eficientes quando comparamos com os sistemas isolados (44% para remoção de DQO, 24% para remoção de DBO e 75% de remoção de turbidez).

Sistemas combinados vem sendo utilizados para aumentar a eficiência dos processos de tratamentos convencionais e dos processos oxidativos avançados (ALMEIDA *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2021; GRANZOTO *et al.*, 2021; SIDDIQUE *et al.*, 2014; SIRTORI *et al.*, 2009). FAGGIANO e colaboradores (2022) em seu estudo para tratamento de água cinza por foto-Fenton solar obteve 48% de remoção de DQO, mas quando utilizou um processo combinado de foto-Fenton solar com fracionamento para retirada da espuma, a % de remoção aumentou para 89,5%.

18.5. Toxicidade dos efluentes tratados por *wetlands* construídos combinados com foto-Fenton solar

Para avaliar se os efluentes tratados pelos processos *wetlands* construídos combinados com foto-Fenton solar WC+FFS estão gerando subprodutos tóxicos, foi avaliado a toxicidade aguda frente aos bioindicadores *Artemia* sp. e *Lactuca sativa*.

18.5.1. Toxicidade em *Lactuca sativa*

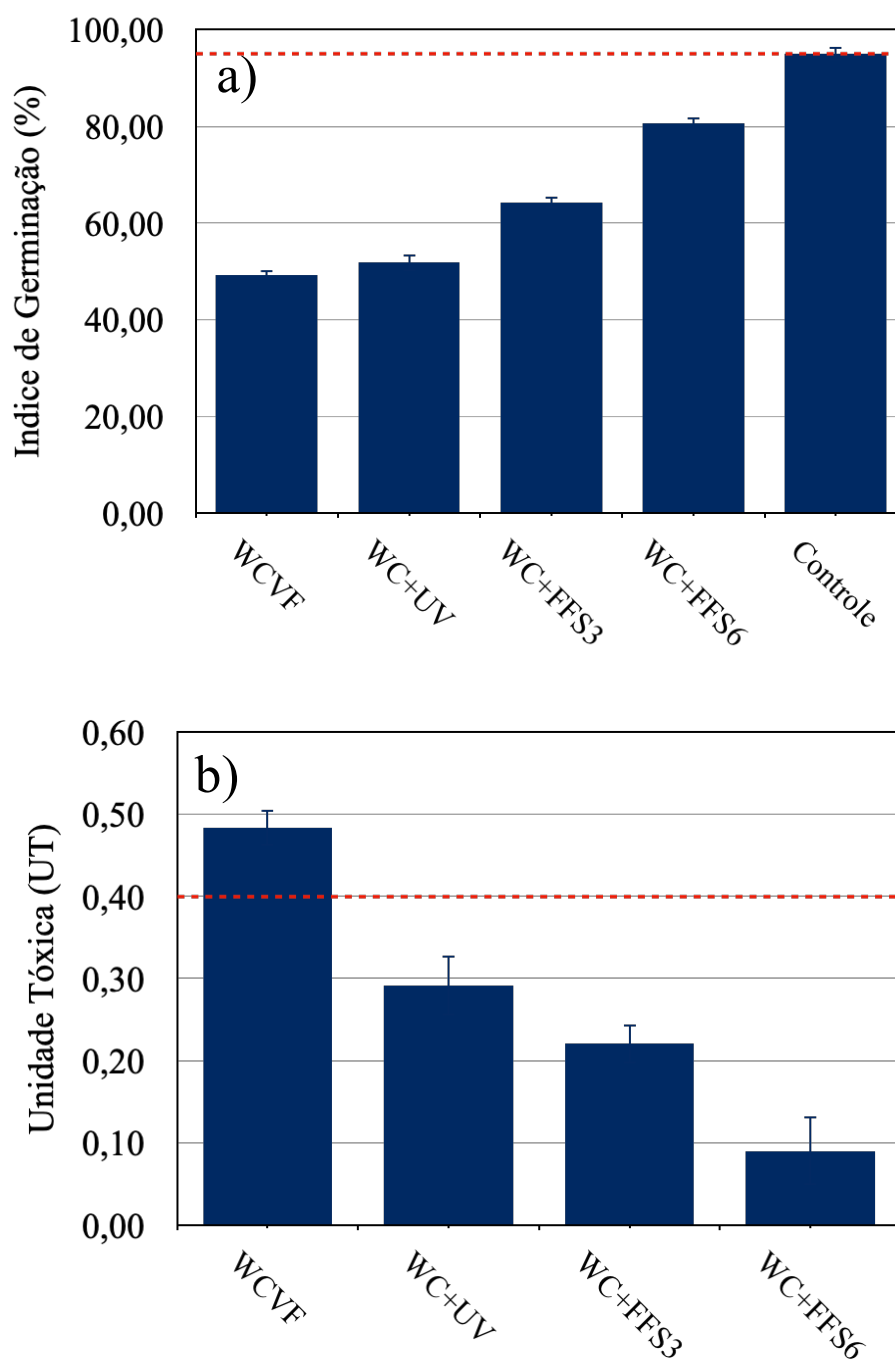
As sementes germinadas no controle negativo não apresentaram defeitos na formação de radículas ou presença de fungos. No controle positivo com sulfato de zinco heptahidratado ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) foi observado sementes que não germinaram e sementes com desenvolvimento radicular irregular.

A porcentagem de germinação das sementes do controle negativo ficou acima de 90% (95%) e houve baixa variabilidade no alongamento das radículas. O coeficiente de variação (CV) foi menor que 30% (CV=14%), indicando que os ensaios foram válidos estatisticamente ($p < 0,05$) (SOBRERO; RONCO, 2004).

Após teste de Tukey ANOVA, verificou – se que todos os grupos diferem entre si, e diferem do controle, estatisticamente.

A partir da contagem do número de sementes germinadas e medidas de crescimento radicular, foram calculados o Índice de Germinação IG(%) (Fig. 49a) e Unidade Tóxica (UT) (Fig. 49b) a partir da equação 29, descrita na seção 7.9.2, página 72:

Figura 49. % IG (a) e UT (b) em *Lactuca sativa* dos efluentes antes e após os tratamentos WC+FFS.



WCVF = *Wetland* construído de fluxo vertical; WC+UV = Fotólise (Branco); WC + FFS3 = WC+foto-Fenton em pH 3,0; WC + FFS6 = WC+foto-Fenton em pH 6,0. Valores com significância p-value ($p < 0,05$).

Nos ensaios de toxicidade em *Lactuca sativa* pode ocorrer boa porcentagem de germinação, mas devido à presença de alguns compostos tóxicos para a planta, o crescimento da raiz pode ser inibido. Por isso, é necessário utilizar parâmetros que consideram isso. Portanto, as informações fornecidas pelo GRS (Germinação relativa das sementes) e CRR (Crescimento relativo das raízes) são muito úteis. Assim, GRS e CRR têm sido usados para determinar a índice de germinação (IG %). IG leva em consideração não só sementes germinadas, mas também o crescimento das raízes. De acordo com (AGUERRE; GAVAZZO, 2012), valores de IG acima de 80% indicam ausência de substâncias fitotóxicas, ou são encontrados em concentrações muito baixas; Valores de IG abaixo de 50% indicam que a presença de substâncias fitotóxicas é forte e que valores entre 50 e 80% podem indicar uma presença moderada dessas substâncias (MAÑAS; DE LAS HERAS, 2018).

O efluente tratado pelo processo WC + FFS6 apresentou valor de IG acima de 80%, indicando ausência de substâncias tóxicas. Todas as outras amostras apresentaram valores de IG menores que 80%, apresentando algum nível de toxicidade em *Lactuca sativa*. No gráfico 49a, o valor de IG de WC+UV($52 \pm 1,7$), considerado como branco neste estudo, não apresentou diferença significativa comparando com o efluente após tratamento apenas por WCVF ($49 \pm 0,8$).

Os tratamentos combinados WC+FFS3 e WC+FFS6 apresentaram reduções significativas na fitotoxicidade, onde o tratamento WC+FFS6 foi mais eficiente na redução do índice de germinação (%IG) com diferença inferior a 20% entre o tratamento e o controle, indicando ausência de característica tóxica para *Lactuca sativa* (BAGUR-GONZÁLEZ *et al.*, 2011). Estes resultados mostraram que não houve a geração de subprodutos tóxicos para *Lactuca sativa*. Os processos combinados removeram a toxicidade da amostra inicial evidenciando a importância para a remoção da toxicidade gerada pelos contaminantes persistentes no efluente.

18.5.2. Toxicidade em *Artemia* sp.

O teste de toxicidade aguda é normalmente a primeira etapa na investigação de toxicidade. Cistos de microcústáceo *Artemia* sp. têm sido amplamente utilizadas porque são fáceis de manusear e mostram uma resposta aguda de toxicidade a poluentes persistentes, complementam as análises físico-químicas e fornecem informações sobre o desempenho do

tratamento (DE MELO DA SILVA *et al.*, 2016; MARKOVIĆ *et al.*, 2015; MOVIA *et al.*, 2020; PINTO *et al.*, 2021).

Os cistos de *Artemia sp.* foram utilizados para avaliar EF+CET (efluente + 10 mg L⁻¹ de CET), o efluente de Saída do WC (WCVF) bem como as soluções tratadas pelos processos combinados como WC+UV, (somente a luz do sol, sem adição de qualquer reagente, branco), WC+FFS3 e WC+FFS6. Após os ensaios foi possível calcular o CL₅₀ e Unidade Tóxica (UT).

Os resultados obtidos para *Artemia sp.*, com níveis de toxicidade expressos em unidades tóxicas (UTs), calculados como $UT = (1 / CL_{50}) \times 100$, onde CL₅₀ é a concentração que mata metade dos organismos testados, obtido pelo método Probit, pelo software *StatPlus* de *AnalystSoft*, estão na tabela 25.

Tabela 25- CL₅₀, UT, remoção da toxicidade e classificação da toxicidade do efluente após tratamento com POAs frente ao bioindicador *Artemia sp.* *Classificação segundo Persoone et al. 2003. **valores com significância p-value (p<0,05).

Amostras	CL ₅₀	UT	Remoção de Toxicidade (%)	Índice de Toxicidade*
EF+CET	62,10 ± 1,32	1,61 ± 0,18	-	Tóxico
WCVF	101,00 ± 6,83	0,99 ± 0,07	38,50	Toxicidade leve
WC+UV	4,90 ± 0,48	20,58 ± 3,58	-	Toxicidade alta
WC+FFS3	161,90 ± 2,28	0,62 ± 0,01	61,50	Toxicidade leve
WC+FFS6	295,50 ± 2,70	0,34 ± 0,01	78,90	Sem toxicidade

* Classificação segundo Persoone et al., 2003.

Os processos combinados WC+FFS reduziram a toxicidade do efluente de entrada do WC sendo o processo WC+FFS6 o mais eficiente na remoção de substâncias tóxicas, reduzindo em 78,90 % da toxicidade inicial (Tab. 25), deixando o efluente sem toxicidade aguda (UT < 0,4). O efluente tratado por WC+F3 apresentou toxicidade leve (UT entre 0,4 e 1,0), sendo removido 61,50 % da toxicidade inicial, mas não o suficiente para torná-lo atóxico. Somente o processo WC+UV não foi suficiente para a remoção da toxicidade, pois deixou o efluente mais tóxico, indicando que a radiação UV gerou substâncias mais tóxicas do que as inicialmente presentes (ALHARBI *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2017). Estes resultados estão de acordo com (LAPERTOT *et al.*, 2007), que demonstrou uma diminuição na toxicidade dos efluentes quando

foi aplicado o processo foto-Fenton. Outro estudo que utilizou a reação foto-Fenton solar em pH neutro com complexo de citrato férrico na proporção 1:3 houve redução da toxicidade, tornando o efluente atóxico evidenciando que o complexo citrato férrico não acrescenta toxicidade ao efluente (GOMES JÚNIOR *et al.*, 2020).

19 CONCLUSÕES

A unidade de *wetland* construído removeu 75% de Cetoprofeno. Entretanto, os sistemas combinados utilizados com WC + FFS apresentaram melhores desempenhos na remoção do CET, atingindo uma eficiência média acima de 95%, nos dois processos (WC+FFS3 e WC+FFS6). No entanto, WC + FFS6 foi mais eficiente, principalmente porque a legislação brasileira permite o descarte de efluentes com pH entre 5 a 9.

Esta combinação entre as tecnologias WC+POA é mais vantajosa, pois o WC apresenta alta eficiência para a remoção da turbidez, facilitando a absorção da irradiação solar pelo POA na remoção dos poluentes emergentes.

O sistema acoplado apresentou alta capacidade para remoção de contaminantes convencionais como DQO, DBO e Turbidez. Os resultados obtidos através de WC+FFS mostraram que condições tropicais típicas, como temperatura ($< 35\text{ }^{\circ}\text{C}$) e dose de radiação solar (média de $57,5\text{ W m}^{-2}$) são eficientes para a remoção do fármaco CET em efluente.

O sistema WC+FFS6 também foi mais eficiente na remoção da toxicidade em *Artemia* sp. Para *Lactuca sativa*, os dois processos se apresentaram eficientes, com UT abaixo de 0,4, portanto, destacamos o WC+FFS6 como processo recomendado para reduzir a toxicidade do efluente.

Portanto recomendamos o uso do processo CW+FFS, utilizando Fe:citrato na proporção 1:3, 10 mg L^{-1} de H_2O_2 , pH = 6,0, radiação solar média de $57,5\text{ W m}^{-2}$, fluxo de 200 L/hora, para o tratamento de efluente anaeróbio pós-reator UASB.

O processo foto-Fenton solar e os *wetlands* construídos são métodos compatíveis e sua combinação resulta em um método inovador e eficaz para sistemas de tratamento de efluentes. O uso de luz solar, combinada com a tecnologia simples necessária para este método, pode oferecer soluções economicamente razoáveis e práticas para o tratamento de efluentes. Assim, a implementação deste tipo de acoplamento tecnológico inovador tem potenciais benefícios para a remoção de micropoluentes farmacêuticos de águas residuárias domésticas.

20 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tecnologias avançadas combinadas ou não com *wetlands* construídos, têm grande potencial para facilitar o uso de sistemas descentralizados nas pequenas cidades, onde existe a dificuldade de coleta e tratamento de esgoto. Estas novas tecnologias se mostraram eficientes para o tratamento do efluente, aprimorando o tratamento para a remoção dos contaminantes emergentes, reduzindo produtos ou subprodutos tóxicos, tornando-o viável para o reúso da água.

No capítulo 1, entre as técnicas aplicadas para tratamento do efluente contaminado com fármacos, a reação foto-Fenton foi o processo com maior eficiência na degradação dos fármacos, reduzindo a toxicidade do efluente tratado.

No capítulo 2, a adição de peróxido de hidrogênio foi um fator importante para aumentar a eficiência da ozonização. É importante destacar que neste processo, em apenas 30 minutos e em pH natural do efluente foi possível observar altas % de degradação dos fármacos e remoção da toxicidade do efluente tratado.

No capítulo 3, o processo combinado WC+FFS6 é o mais vantajoso, devido a diminuição da quantidade de reagentes na correção do pH e conseqüentemente diminuindo custos no tratamento. Para a degradação do CET não houve diferença significativa entre os dois processos combinados utilizados (WC+FFS3 e WC+FFS6), mas houve vantagem do processo WC+FFS6 na remoção da toxicidade, pois somente o processo WC+FFS6 eliminou a característica tóxica do efluente tratado, nos dois bioindicadores utilizados.

Este trabalho apresentou alternativas de tratamentos com resultados promissores que podem ajudar a melhorar a qualidade dos efluentes em relação aos contaminantes convencionais melhorando a remoção de compostos farmacêuticos e toxicidade. Principalmente, levando alternativas de tratamento de esgoto para regiões onde não existe coleta e tratamento, como as cidades do interior e que possuem uma menor população.

REFERÊNCIAS

- AGÜERA, A.; MARTÍNEZ BUENO, M. J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental waters. **Environmental science and pollution research international**, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 3496–515, 2013. DOI: 10.1007/s11356-013-1586-0.
- AGUERRE, Y. S.; GAVAZZO, G. B. Fitotoxicidad de papel reciclado. Ensayospreliminares. **Proceedings of the ABTCP**, [s. l.], 2012.
- AGUIAR, A. M. de S.; FERNANDES NETO, M. de L.; BRITO, L. L. A.; REIS, A. A.; MACHADO, P. M. R.; SOARES, A. F. S. S.; VIEIRA, M. B. C. M.; LIBÂNIO, M. Avaliação do emprego da radiação ultravioleta na desinfecção de águas com turbidez e cor moderadas. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 37–47, 2002. DOI: 10.5433/1679-0375.2012v33n2p117.
- AGUIAR, C. A. S.; SILVA, N. T. M.; SOARES, D. F.; FARIA, A. M. Solid-phase extraction of pesticide residues from surface water using a lab-made lower-retention sorbent. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 41, n. 6, p. 641–647, 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170223.
- AGUILAR VITORINO, H.; MANTOVANELLI, L.; PINHEIRO ZANOTTO, F.; PANNIA ESPÓSITO, B. Iron Metalloids: Stability, Redox Activity and Toxicity against *Artemia salina*. [s. l.], 2015. DOI: 10.1371/journal.pone.0121997.
- AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N. S.; XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 323, p. 274–298, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.045.
- AIYUK, S.; FORREZ, I.; LIEVEN, D. K.; VAN HAANDEL, A.; VERSTRAETE, W. Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates—A review. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 97, n. 17, p. 2225–2241, 2006. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.05.015.
- AL-TARAWNEH, I.; EL-DOSOKY, M.; ALAWI, M.; BATARSEH, M.; WIDYASARI, A.; KREUZIG, R.; BAHADIR, M. Studies on Human Pharmaceuticals in Jordanian Wastewater Samples. **CLEAN – Soil, Air, Water**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 504–511, 2015. DOI: 10.1002/CLEN.201300920.
- ALHARBI, S. K.; KANG, J.; NGHIEM, L. D.; VAN DE MERWE, J. P.; LEUSCH, F. D. L.; PRICE, W. E. Photolysis and UV/H₂O₂ of diclofenac, sulfamethoxazole, carbamazepine, and trimethoprim: Identification of their major degradation products by ESI–LC–MS and assessment of the toxicity of reaction mixtures. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 112, p. 222–234, 2017. DOI: 10.1016/J.PSEP.2017.07.015.
- ALKIMIN, G. D.; SOARES, A. M. V. M.; BARATA, C.; NUNES, B. Evaluation of ketoprofen toxicity in two freshwater species: Effects on biochemical, physiological and population endpoints. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 265, p. 114993, 2020. DOI: 10.1016/J.ENVPOL.2020.114993.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS NA PRESENÇA DE OZÔNIO. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.
- ALMUKTAR, S. A. A. N.; ABED, S. N.; SCHOLZ, M. Wetlands for wastewater treatment and subsequent recycling of treated effluent: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 24, p. 23595–23623, 2018. DOI: 10.1007/S11356-018-2629-3.
- ALVARENGA JUNIOR, B. R. de; LAJARIM CARNEIRO, R. Chemometrics Approaches in Forced Degradation

- Studies of Pharmaceutical Drugs. **Molecules (Basel, Switzerland)**, [s. l.], v. 24, n. 20, 2019. DOI: 10.3390/MOLECULES24203804.
- AMARO-ORTIZ, A.; YAN, B.; D'ORAZIO, J. A. Ultraviolet radiation, aging and the skin: Prevention of damage by topical cAMP manipulation. **Molecules**, [s. l.], v. 19, n. 5, p. 6202–6219, 2014. DOI: 10.3390/MOLECULES19056202.
- AMETA, R.; CHOHADIA, A. K.; JAIN, A.; PUNJABI, P. B. Fenton and Photo-Fenton Processes. **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology**, [s. l.], p. 49–87, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6.
- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 50, n. 10, p. 1319–30, 2003. DOI: 10.1016/s0045-6535(02)00769-5.
- ANTONY, J. Fractional Factorial Designs. **Design of Experiments for Engineers and Scientists**, [s. l.], p. 87–112, 2014. DOI: 10.1016/B978-0-08-099417-8.00007-9.
- ARAMYAN, S. M. Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. **International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources**, [s. l.], v. 2, n. 4, 2017. DOI: 10.19080/IJESNR.2017.02.555594.
- AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L.; SORIA, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 127–144, 2006. DOI: 10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2006.12.001.
- BAGUR-GONZÁLEZ, M. G.; ESTEPA-MOLINA, C.; MARTÍN-PEINADO, F.; MORALES-RUANO, S. 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**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 281–289, 2011. DOI: 10.1007/s11368-010-0285-4.
- BAI, Z.; YANG, Q.; WANG, J. Catalytic ozonation of sulfamethazine using Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH as catalyst: Mineralization and catalytic mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 300, p. 169–176, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.129.
- BAILEY, H. C.; KRASSOI, R.; ELPHICK, J. R.; MULHALL, A.-M.; HUNT, P.; TEDMANSON, L.; LOVELL, A. **Annual Review WHOLE EFFLUENT TOXICITY OF SEWAGE TREATMENT PLANTS IN THE HAWKESBURY-NEPEAN WATERSHED, NEW SOUTH WALES, AUSTRALIA, TO CERIODAPHNIA DUBIA AND SELENASTRUM CAPRICORNUTUM** *Environmental Toxicology and Chemistry*. [S. l.: s. n.], 2000.
- BALMER, M. E.; SULZBERGER, B. Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 33, n. 14, p. 2418–2424, 1999. DOI: 10.1021/ES9808705.
- BARBOSA, M. O.; MOREIRA, N. F. F.; RIBEIRO, A. R.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. **Water Research**, [s. l.], v. 94, p. 257–279, 2016. DOI: 10.1016/J.WATRES.2016.02.047.
- BARCELÓ, D.; ŽONJA, B.; GINEBREDA, A. Toxicity tests in wastewater and drinking water treatment processes: A complementary assessment tool to be on your radar. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 104262, 2020. DOI: 10.1016/J.JECE.2020.104262.

- BARROSO, L. B. Radiação ultravioleta para desinfecção de água. **Disciplinarium scientia. Série Ciências Naturais e Tecnológicas**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–13, 2009.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 83, n. 10, p. 1323–1338, 2008. DOI: 10.1002/jctb.1988.
- BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, M.; GONZÁLEZ, J. F. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. **Water Research**, [s. l.], v. 31, n. 10, p. 2405–2414, 1997. DOI: 10.1016/S0043-1354(97)00077-8.
- BENDZ, D.; PAXÉUS, N. A.; GINN, T. R.; LOGE, F. J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 122, n. 3, p. 195–204, 2005. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2005.03.012.
- BIGDA, R. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, United States, v. 91, n. 12, p. 62–66, 1995. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/203846>. Acesso em: 3 ago. 2021.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, [s. l.], v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000400015.
- BITTENCOURT, S.; AISSE, M. M.; SERRAT, B. M.; DE AZEVEDO, J. C. R. Sorção de poluentes orgânicos emergentes em lodo de esgoto. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 43–53, 2016. DOI: 10.1590/S1413-41520201600100119334.
- BOGUNOVIĆ, M.; IVANČEV-TUMBAS, I.; ČESEN, M.; SEKULIĆ, T. D.; PRODANOVIĆ, J.; TUBIĆ, A.; HEATH, D.; HEATH, E. Removal of selected emerging micropollutants from wastewater treatment plant effluent by advanced non-oxidative treatment - A lab-scale case study from Serbia. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 765, 2021.
- BOHDAL, J. **No Title**. [S. l.: s. n.], 2010. Disponível em: <http://www.naturephoto-cz.eu/artemia-salina-picture-14579.html%3E>. Acesso em: 8 set. 2021.
- BOIANI, N. F.; SILVA, V. H. O.; GARCIA, V. S. G.; SOLE, S. V. Del; BORRELY, S. I. Electron beam irradiation of pharmaceuticals aiming at toxicity reduction: a binary mixture of fluoxetine and propranolol. **ECOTOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL CONTAMINATION**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 53–58, 2019. DOI: 10.5132/eec.2019.01.06.
- BOWNIK, A.; JASIECZEK, M.; KOSZTOWNY, E. Ketoprofen affects swimming behavior and impairs physiological endpoints of *Daphnia magna*. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 725, p. 138312, 2020. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.138312.
- BRANCHET, P.; ARPIN-PONT, L.; PIRAM, A.; BOISSERY, P.; WONG-WAH-CHUNG, P.; DOUMENQ, P. Pharmaceuticals in the marine environment: What are the present challenges in their monitoring?. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 766, p. 142644, 2021. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.142644.
- BRASIL, C. N. do M. A. Define os critérios para a classificação de águas destinadas à recreação de contato primário. As águas doces, salobras e salinas terão sua condição avaliada por parâmetros e indicadores específicos, de modo a assegurar as condições de balneabilidade. **CONAMA: Brasil**, n. 274, nov. 2000.
- BRASIL, C. N. do M. A. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **CONAMA: Brasil**, n. 357, mar. 2005.
- BRASIL, C. N. do M. A. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera

a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **CONAMA:** Brasil, n. 430, maio 2011.

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**, [s. l.], v. 250, p. 126198, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126198.

BRITO, L. F.; SILVA, L. F. A.; SILVA, G. S.; LIMA, S. F. Tratamento de esgoto sanitário por meio do uso de lagoas aeradas. **Ciências exatas e tecnológicas**, [s. l.], v. 3, p. 165–175, 2015.

BRODIN, T.; PIOVANO, S.; FICK, J.; KLAMINDER, J.; HEYNEN, M.; JONSSON, M. Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic systems—impacts through behavioural alterations. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, [s. l.], v. 369, n. 1656, p. 20130580, 2014. DOI: 10.1098/rstb.2013.0580.

BUSTILLO-LECOMPTE, C. F.; GHAFOORI, S.; MEHRVAR, M. Photochemical degradation of an actual slaughterhouse wastewater by continuous UV/H₂O₂ photoreactor with recycle. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 719–732, 2016. DOI: 10.1016/J.JECE.2015.12.009.

BUSTO, R. V.; ROBERTS, J.; HUNTER, C.; ESCUDERO, A.; HELWIG, K.; COELHO, L. H. G. Mechanistic and ecotoxicological studies of amoxicillin removal through anaerobic degradation systems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 192, n. September 2019, p. 110207, 2020. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110207.

CAI, Q. Q.; JOTHINATHAN, L.; DENG, S. H.; ONG, S. L.; NG, H. Y.; HU, J. Y. Fenton- and ozone-based AOP processes for industrial effluent treatment. **Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants**, [s. l.], p. 199–254, 2021. DOI: 10.1016/B978-0-12-821011-6.00011-6.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **livro planejamento usando estatística.pdf**. Rio de Janeiro, RJ: e-papers serviços editoriais, 2003. 2003. Disponível em: 85-87922-83-1.

CALZA, P.; SAKKAS, V. A.; MEDANA, C.; VLACHOU, A. D.; DAL BELLO, F.; ALBANIS, T. A. 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**, [s. l.], v. 129, p. 71–79, 2013. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.08.043.

CARPENTER, C. M. G.; HELBLING, D. E. Widespread Micropollutant Monitoring in the Hudson River Estuary Reveals Spatiotemporal Micropollutant Clusters and Their Sources. [s. l.], 2018. DOI: 10.1021/acs.est.8b00945.

CARVALHO DA, D.; OLIVEIRA¹, S.; FERREIRA DE AZEVEDO¹, P. G.; ANTÔNIO, L.; CAVALCANTI², P.; CARVALHO, D.; OLIVEIRA, S.; FERREIRA DE AZEVEDO, P. G.; CAVALCANTI, P. Processos biológicos para o tratamento de efluentes: uma revisão integrativa. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, [s. l.], v. 8, n. 18, p. 397–415, 2021. DOI: 10.21438/RBGAS(2021)081826.

CARVALHO NEVES, L.; BEBER DE SOUZA, J.; DE SOUZA VIDAL, C. M.; HERBERT, L. T.; DE SOUZA, K. V.; GERONAZZO MARTINS, K.; YOUNG, B. J. Phytotoxicity indexes and removal of color, COD, phenols and ISA from pulp and paper mill wastewater post-treated by UV/H₂O₂ and photo-Fenton. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 202, p. 110939, 2020. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110939.

CARVALHO, M. S. de; RIBEIRO, K. D.; MOREIRA, R. M.; ALMEIDA, A. M. de. Concentração de metais no rio Doce em Mariana, Minas Gerais, Brasil. **Acta Brasiliensis**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 37, 2017. DOI: 10.22571/Actabra13201758.

CASIERRA-MARTINEZ, H. A.; MADERA-PARRA, C. A.; VARGAS-RAMÍREZ, X. M.; CASELLES-OSORIO, A.; TORRES-LÓPEZ, W. A. Diclofenac and carbamazepine removal from domestic wastewater using

a Constructed Wetland-Solar Photo-Fenton coupled system. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 153, p. 105699, 2020. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2019.105699.

CASTELLAR, J. A. C.; TORRENS, A.; BUTTIGLIERI, G.; MONCLÚS, H.; ARIAS, C. A.; CARVALHO, P. N.; GALVAO, A.; COMAS, J. Nature-based solutions coupled with advanced technologies: An opportunity for decentralized water reuse in cities. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 340, p. 130660, 2022. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.130660.

CASTRO, A. M.; NOGUEIRA, V.; LOPES, I.; ROCHA-SANTOS, T.; PEREIRA, R. Evaluation of the Potential Toxicity of Effluents from the Textile Industry before and after Treatment. [s. l.], 2019. DOI: 10.3390/app9183804.

CAVALCANTE, R. P.; DA ROCHA SANDIM, L.; BOGO, D.; BARBOSA, A. M. J.; OSUGI, M. E.; BLANCO, M.; DE OLIVEIRA, S. C.; DE FATIMA CEPA MATOS, M.; MACHULEK, A.; FERREIRA, V. S. Application of Fenton, photo-Fenton, solar photo-Fenton, and UV/H₂O₂ to degradation of the antineoplastic agent mitoxantrone and toxicological evaluation. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 2352–2361, 2013. DOI: 10.1007/s11356-012-1110-y.

CHEN, D.; CHENG, Y.; ZHOU, N.; CHEN, P.; WANG, Y.; LI, K.; HUO, S.; CHENG, P.; PENG, P.; ZHANG, R.; WANG, L.; LIU, H.; LIU, Y.; RUAN, R. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 268, 2020. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2020.121725.

CHIFFRE, A.; DEGIORGI, F.; BULETÉ, A.; SPINNER, L.; BADOT, P.-M. Occurrence of pharmaceuticals in WWTP effluents and their impact in a karstic rural catchment of Eastern France. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 23, n. 24, p. 25427–25441, 2016. DOI: 10.1007/s11356-016-7751-5.

CLARA, M.; STARLING, V. M.; COSTA, E. P.; SOUZA, F. A.; MACHADO, E. C.; CALÁBRIA DE ARAUJO, J.; AMORIM, C. C. Persulfate mediated solar photo-Fenton aiming at wastewater treatment plant effluent improvement at neutral PH: emerging contaminant removal, disinfection, and elimination of antibiotic-resistant bacteria. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 28, p. 17355–17368, 2021. DOI: 10.1007/s11356-020-11802-z/Published.

CLARA, M.; STARLING, V. M.; DE MENDONÇA NETO, R. P.; PIRES, G. F. F.; BECCALLI VILELA, P.; AMORIM, C. C. Combat of antimicrobial resistance in municipal wastewater treatment plant effluent via solar advanced oxidation processes: Achievements and perspectives. [s. l.], 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147448.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 209, p. 358–371, 2017. DOI: 10.1016/J.APCATB.2017.03.011.

CLEUVERS, M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 59, n. 3, p. 309–315, 2004. DOI: 10.1016/S0147-6513(03)00141-6.

COLARES, G. S.; DA SILVA, F. P.; DE SOUZA CELENTE, G.; DE LORETO, A. C.; LUTTERBECK, C. A.; MACHADO, Ê. L.; KIST, L. T. Combined system for the treatment and reuse of urban wastewater: the efficiency of anaerobic reactors + hybrid constructed wetlands + ozonation. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 80, n. 2, p. 254–264, 2019. DOI: 10.2166/WST.2019.270.

COLINA-MÁRQUEZ, J. Á.; CASTILLA-CABALLERO, D. R. Mineralización fotocatalítica de agua residual

contaminada con dicloxacilina comercial en un reactor solar CPC a escala piloto Photocatalytic mineralization of wastewater polluted with commercial dicloxacillin in a pilot-scale solar CPC reactor. **Ingeniería y Competitividad**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 161–169, 2013.

CONAMA, 430/2011. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005**. 2011.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422008000700038.

COSTAN, G.; BERMINGHAM, N.; BLAISE, C.; FERARD, J. F. Potential ecotoxic effects probe (PEEP): A novel index to assess and compare the toxic potential of industrial effluents. **Environmental Toxicology & Water Quality**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 115–140, 1993. DOI: 10.1002/tox.2530080202.

COTA, R. S.; VON SPERLING, M.; PENIDO, R. C. S. Tracer studies and hydraulic behaviour of planted and unplanted vertical-flow constructed wetlands. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 64, n. 5, p. 1056–1063, 2011. DOI: 10.2166/WST.2011.544.

COUTINHO, R.; GOMES VIANNA, M. T.; MARQUES, M. Optimisation of the conditions of dispersive liquid–liquid microextraction for environmentally friendly determination of bisphenols and benzophenone in complex water matrices by LC-MS/MS. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 180, p. 107636, 2022. DOI: 10.1016/J.MICROC.2022.107636.

CUNNINGHAM, V. L. Special Characteristics of Pharmaceuticals Related to Environmental Fate. **Pharmaceuticals in the Environment**, [s. l.], p. 13–24, 2004. DOI: 10.1007/978-3-662-09259-0_2.

DA ROSA, A. P. P.; CAVALCANTE, R. P.; DA SILVA, D. A.; DA SILVA, L. de M.; DA SILVA, T. F.; GOZZI, F.; MCGLYNN, E.; BRADY-BOYD, A.; CASAGRANDE, G. A.; WENDER, H.; DE OLIVEIRA, S. C.; JUNIOR, A. M. H₂O₂-assisted photoelectrocatalytic degradation of Mitoxantrone using CuO nanostructured films: Identification of by-products and toxicity. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 651, p. 2845–2856, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.173.

DA SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000400020.

DAS, A. K.; DEWANJEE, S. Optimization of Extraction Using Mathematical Models and Computation. **Computational Phytochemistry**, [s. l.], p. 75–106, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-812364-5.00003-1.

DAS, S.; MISRA, A. J.; HABEEB RAHMAN, A. P.; DAS, B.; JAYABALAN, R.; TAMHANKAR, A. J.; MISHRA, A.; LUNDBORG, C. S.; TRIPATHY, S. K. Ag@SnO₂@ZnO core-shell nanocomposites assisted solar-photocatalysis downregulates multidrug resistance in *Bacillus* sp.: A catalytic approach to impede antibiotic resistance. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 259, p. 118065, 2019. DOI: 10.1016/J.APCATB.2019.118065.

DE AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. de L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013. DOI: 10.1590/S1413-41522013000300002.

DE AQUINO, S. F.; DE QUEIROZ SILVA, S.; CHERNICHARO, C. A. L. Practical aspects of the chemical oxygen demand (COD) test applied to the analysis of anaerobic effluents. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**,

[s. l.], v. 11, n. 4, p. 295–304, 2006. DOI: 10.1590/s1413-41522006000400001.

DE ARAUJO, F. G.; BAUERFELDT, G. F.; MARQUES, M.; MARTINS, E. M. Development and validation of an analytical method for detection and quantification of benzophenone, bisphenol A, diethyl phthalate and 4-nonylphenol by UPLC-MS/MS in surface water. **PeerJ Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 2, p. e7, 2020. DOI: 10.7717/peerj-achem.7.

DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S. Study of Fe(III)-NTA chelates stability for applicability in photo-Fenton at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 179, p. 372–379, 2015. DOI: 10.1016/J.APCATB.2015.05.025.

DE MELO DA SILVA, L.; PEREIRA CAVALCANTE, R.; FABBRO CUNHA, R.; GOZZI, F.; FALCAO DANTAS, R.; DE OLIVEIRA, S. C.; MACHULEK, A. 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**, [s. l.], v. 573, p. 518–531, 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.139.

DE OLIVEIRA, M.; FRIHLING, B. E. F.; VELASQUES, J.; FILHO, F. J. C. M.; CAVALHERI, P. S.; MIGLIOLO, L. Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: Occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 705, p. 135568, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135568.

DE SOUZA, Z. S. B.; SILVA, M. P.; FRAGA, T. J. M.; MOTTA SOBRINHO, M. A. A comparative study of photo-Fenton process assisted by natural sunlight, UV-A, or visible LED light irradiation for degradation of real textile wastewater: factorial designs, kinetics, cost assessment, and phytotoxicity studies. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 28, n. 19, p. 23912–23928, 2021. DOI: 10.1007/s11356-020-12106-y.

DE WITTE, B.; VAN LANGENHOVE, H.; DEMEESTERE, K.; DEWULF, J. Advanced oxidation of pharmaceuticals: Chemical analysis and biological assessment of degradation products. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 215–242, 2011. DOI: 10.1080/10643380902728698.

DECEZARO, S. T.; WOLFF, D. B.; ARAÚJO, R. K.; FACCENDA, H. B.; PERONDI, T.; SEZERINO, P. H. Vertical flow constructed wetland planted with *Heliconia psittacorum* used as decentralized post-treatment of anaerobic effluent in Southern Brazil. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 53, n. 13, p. 1131–1138, 2018. DOI: 10.1080/10934529.2018.1530106.

DELL'OSBEL, N.; COLARES, G. S.; OLIVEIRA, G. A.; RODRIGUES, L. R.; DA SILVA, F. P.; RODRIGUEZ, A. L.; LÓPEZ, D. A. R.; LUTTERBECK, C. A.; SILVEIRA, E. O.; KIST, L. T.; MACHADO, Ê. L. Hybrid constructed wetlands for the treatment of urban wastewaters: Increased nutrient removal and landscape potential. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 158, p. 106072, 2020. DOI: 10.1016/J.ECOLENG.2020.106072.

DENG, H. Ozonation mechanism of carbamazepine and ketoprofen in RO concentrate from municipal wastewater treatment: Kinetic regimes, removal efficiency and matrix effect. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 717, p. 137150, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137150.

DI BIASE, A.; KOWALSKI, M. S.; DEVLIN, T. R.; OLESZKIEWICZ, J. A. Moving bed biofilm reactor technology in municipal wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 247, p. 849–866, 2019. DOI: 10.1016/J.JENVMAN.2019.06.053.

DI GIULIO, R.T.; NEWMAN, M.C. “**Ecotoxicologia.**” **KLAASSEN, CD; WATKINS III, JB Fundamentos em toxicologia de Casarett e Doull.** New York: [s. n.], 2012. 2012.

- DIAZ-SOSA, V. R.; TAPIA-SALAZAR, M.; WANNER, J.; CARDENAS-CHAVEZ, D. L. Monitoring and ecotoxicity assessment of emerging contaminants in wastewater discharge in the city of prague (Czech Republic). **Water (Switzerland)**, [s. l.], v. 12, n. 4, 2020. DOI: 10.3390/W12041079.
- DÍEZ, A. M.; RIBEIRO, A. S.; SANROMÁN, M. A.; PAZOS, M. Optimization of photo-Fenton process for the treatment of prednisolone. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 28, p. 27768–27782, 2018. DOI: 10.1007/s11356-018-1782-z.
- DINIZ, M. S.; SALGADO, R.; PEREIRA, V. J.; CARVALHO, G.; OEHMEN, A.; REIS, M. A. M.; NORONHA, J. P. Ecotoxicity of ketoprofen, diclofenac, atenolol and their photolysis byproducts in zebrafish (*Danio rerio*). **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 505, p. 282–289, 2015. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2014.09.103.
- DODGEN, L. K.; KELLY, W. R.; PANNO, S. V.; TAYLOR, S. J.; ARMSTRONG, D. L.; WILES, K. N.; ZHANG, Y.; ZHENG, W. Characterizing pharmaceutical, personal care product, and hormone contamination in a karst aquifer of southwestern Illinois, USA, using water quality and stream flow parameters. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 578, p. 281–289, 2017. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2016.10.103.
- DOMÈNECH, X.; AYLLÓN, J. A.; PERAL, J. H₂O₂ formation from photocatalytic processes at the ZnO/water interface. *In*: ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH, 2001, [s. l.], . **Anais [...]**. [S. l.: s. n.], 2001. DOI: 10.1007/BF02987409.
- DÓRIA, A. R.; PUPO, M.; SANTOS, G. de O. S.; VILAR, D. da S.; TORRES, N. H.; ROMANHOLO FERREIRA, L. F.; CAVALCANTI, E. B.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Electrochemical oxidation of indanthrene blue dye in a filter-press flow reactor and toxicity analyses with *Raphidocelis subcapitata* and *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 198, n. January, p. 110659, 2020. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110659.
- DOTRO, G.; LANGERGRABER, G.; MOLLE, P.; NIVALA, J.; PUIGAGUT, J.; STEIN, O.; VON SPERLING, M. **TREATMENT WETLANDS**. [S. l.]: Water Intelligence Online, 2017. 2017.v. 7.
- DUARTE, G. K. G. F.; MENEZES, A. C. S.; NAVES, P. L. F.; BUENO, O. C.; SANTOS, R. G.; DA SILVA, W. M. Toxicity of *esenbeckia pumila pohl* (Rutaceae) on *artemia salina* and *atta sexdens rubropilosa*. **Revista Caatinga**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 101–112, 2019. DOI: 10.1590/1983-21252019v32n111rc.
- EGBUIKWEM, P. N.; MIERZWA, J. C.; SAROJ, D. P. Assessment of suspended growth biological process for treatment and reuse of mixed wastewater for irrigation of edible crops under hydroponic conditions. **Agricultural Water Management**, [s. l.], v. 231, p. 106034, 2020. DOI: 10.1016/j.agwat.2020.106034.
- ELALAMI, D.; CARRERE, H.; MONLAU, F.; ABDELOUAHDI, K.; OUKARROUM, A.; BARAKAT, A. Pretreatment and co-digestion of wastewater sludge for biogas production: Recent research advances and trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 114, 2019. DOI: 10.1016/J.RSER.2019.109287.
- EXPÓSITO, A. J.; MONTEAGUDO, J. M.; DÍAZ, I.; DURÁN, A. Photo-fenton degradation of a beverage industrial effluent: Intensification with persulfate and the study of radicals. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 306, p. 1203–1211, 2016. DOI: 10.1016/J.CEJ.2016.08.048.
- FAGGIANO, A.; RICCIARDI, M.; FIORENTINO, A.; CUCCINIELLO, R.; MOTTA, O.; RIZZO, L.; PROTO, A. Combination of foam fractionation and photo-Fenton like processes for greywater treatment. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 293, p. 121114, 2022. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2022.121114.
- FARIA, R. S.; SILVA, H. D.; MELLO-ANDRADE, F.; PIRES, W. C.; DE CASTRO PEREIRA, F.; DE LIMA, A. P.; DE FÁTIMA OLIVEIRA SANTOS, S.; TEIXEIRA, T. M.; DA SILVA, P. F. F.; NAVES, P. L. F.; BATISTA, A. A.; DA SILVA OLIVEIRA, R. J.; REIS, R. M.; DE PAULA SILVEIRA-LACERDA, E.

- Ruthenium(II)/Benzonitrile Complex Induces Cytotoxic Effect in Sarcoma-180 Cells by Caspase-Mediated and Tp53/p21-Mediated Apoptosis, with Moderate Brine Shrimp Toxicity. **Biological Trace Element Research**, [s. l.], v. 198, n. 2, p. 669–680, 2020. DOI: 10.1007/s12011-020-02098-8.
- FARTO, C.; JÚNIOR, G.; SENA, R.; ROSENHAIM, R. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 - Parte II: tecnologias de tratamento e eficiências de remoção em ETES e ETAS. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 7–0, 2020. DOI: 10.21168/rega.v18e7.
- FARZANEH, H.; LOGANATHAN, K.; SATHTHASIVAM, J.; MCKAY, G. Ozone and ozone/hydrogen peroxide treatment to remove gemfibrozil and ibuprofen from treated sewage effluent: Factors influencing bromate formation. **Emerging Contaminants**, [s. l.], v. 6, p. 225–234, 2020. DOI: 10.1016/j.emcon.2020.06.002.
- FENG, C.; YU, H.; WANG, T.; LI, J.; SUN, L.; TAO, X. Effect of ozone–tea polyphenols as a drinking water disinfection process on antibiotic resistance genes. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, [s. l.], v. 71, n. 4, p. 507–517, 2022. DOI: 10.2166/aqua.2022.147.
- FENTON, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem. Soc., Trans.**, [s. l.], v. 65, p. 899–910, 1894. DOI: 10.1039/CT8946500899.
- FESB-CETESB. **FESB-CETESB. Estudos efetuados na represa de Americana e no trecho do Rio Atibaia, a montante do reservatório.** FESB – CETESB. Estudos efetuados na represa de Americana e no trecho do Rio Atibaia, a montante do reservatório. Relatório Técnico. São Paulo. p. 67,1971. 1971.
- FREITAS, D. C. de; PASSIG, F. H.; KREUTZ, C.; CARVALHO, K. Q. de; ARANTES, E. J.; GOMES, S. D. Effect of hydraulic retention time on hydrodynamic behavior of anaerobic-aerobic fixed bed reactor treating cattle slaughterhouse effluent. **Acta Scientiarum. Technology**, [s. l.], v. 39, n. 4, p. 469, 2017. DOI: 10.4025/actascitechnol.v39i4.30995.
- FRIEDRICH, L. C.; ZANTA, C. L. de P. e. S.; MACHULEK, A.; SILVA, V. de O.; QUINA, F. H. Interference of inorganic ions on phenol degradation by the Fenton reaction. **Scientia Agricola**, [s. l.], v. 69, n. 6, p. 347–351, 2012. DOI: 10.1590/S0103-90162012000600001.
- FROEHLER, S.; SOUZA, D. B.; MACHADO, K. S.; DA ROSA, E. C. Tracking Anthropogenic Inputs in Barigui River, Brazil Using Biomarkers. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], v. 210, n. 1–4, p. 33–41, 2010. DOI: 10.1007/s11270-009-0220-8.
- FUENTEALBA, D.; VENEGAS, C.; MORALES, M.; WAISSBLUTH, O. Comparing photo-fenton degradation of malachite green using FeII and FeIII salts under UVA light irradiation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 27, n. 2, p. 341–348, 2016. DOI: 10.5935/0103-5053.20150258.
- FUNAI, D. H.; DIDIER, F.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; MARCO, P.; MACHULEK, A. Photo-Fenton treatment of valproate under UVC, UVA and simulated solar radiation. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 323, p. 537–549, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.06.034.
- FUNCK-BRENTANO, C.; RAPHAËL, M.; LAFONTAINE, M.; ARNOULD, J. P.; VERSTUYFT, C.; LEBOT, M.; COSTAGLIOLA, D.; ROUSSE, R. Effects of type of smoking (pipe, cigars or cigarettes) on biological indices of tobacco exposure and toxicity. **Lung Cancer**, [s. l.], v. 54, n. 1, p. 11–18, 2006. DOI: 10.1016/J.LUNGCAN.2006.06.016.
- GALLARDO, A. K. R.; RELLEVE, L. S.; BARBA, B. J. D.; CABALAR, P. J. E.; LUNA, J. A. A.; TRANQUILAN-ARANILLA, C.; MADRID, J. F.; ABAD, L. V. Application of factorial experimental design to optimize radiation-synthesized and biodegradable super water absorbent based on cassava starch and acrylic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 139, n. 1, 2022. DOI: 10.1002/app.51451.

- GARRIDO-CARDENAS, J. A.; ESTEBAN-GARCÍA, B.; AGÜERA, A.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MANZANO-AGUGLIARO, F. Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 170, 2019. DOI: 10.3390/ijerph17010170.
- GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 147–156, 2015. DOI: 10.1016/J.NBT.2014.01.001.
- GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H. F. Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1160, n. 1–2, p. 34–43, 2007. DOI: 10.1016/J.CHROMA.2007.05.075.
- GHANBARI, F.; YAGHOOT-NEZHAD, A.; WACŁAWEK, S.; LIN, K. Y. A.; RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; MEHDIPOUR, F. Comparative investigation of acetaminophen degradation in aqueous solution by UV/Chlorine and UV/H₂O₂ processes: Kinetics and toxicity assessment, process feasibility and products identification. **Chemosphere**, [s. l.], v. 285, p. 131455, 2021. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131455.
- GIANNAKIS, S.; LÓPEZ, M. I. P.; SPUHLER, D.; PÉREZ, J. A. S.; IBÁÑEZ, P. F.; PULGARIN, C. Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction-Part 2: A review of the applications for drinking water and wastewater disinfection. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 198, p. 431–446, 2016. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.06.007.
- GIRALDI, D.; DE'MICHELII VITTURI, M.; ZARAMELLA, M.; MARION, A.; IANNELLI, R. Hydrodynamics of vertical subsurface flow constructed wetlands: Tracer tests with rhodamine WT and numerical modelling. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 265–273, 2009. DOI: 10.1016/J.ECOLENG.2008.06.004.
- GLIGOROVSKI, S.; STREKOWSKI, R.; BARBATI, S.; VIONE, D. Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (\cdot OH). **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 115, n. 24, p. 13051–13092, 2015. DOI: 10.1021/cr500310b.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, [s. l.], v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004. DOI: 10.1016/S1093-0191(03)00032-7.
- GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, [s. l.], v. 46, n. 6, p. 913–922, 2002. DOI: 10.1016/S0045-6535(01)00203-X.
- GOMES JÚNIOR, O.; BATISTA, L. L.; UEIRA-VIEIRA, C.; SOUSA, R. M. F.; STARLING, M. C. V. M.; TROVÓ, A. G. 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**, [s. l.], v. 269, p. 110756, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110756.
- GOMES JÚNIOR, O.; SILVA, V. M.; MACHADO, A. E. H.; SIRTORI, C.; LEMOS, C. R.; FREITAS, A. M.; TROVÓ, A. G. Correlation between pH and molar iron/ligand ratio during ciprofloxacin degradation by photo-Fenton process: Identification of the main transformation products. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 213, p. 20–26, 2018. DOI: 10.1016/J.JENVMAN.2018.02.041.
- GOMES, R. F.; PEREIRA, M. M.; LEÃO, V. A.; GOMES, R. F.; PEREIRA, M. M.; LEÃO, V. A. Aplicação de planejamentos experimentais multivariados à lixiviação de cobre presente em placas de circuito impresso. **Aplicação de planejamentos experimentais multivariados à lixiviação de cobre presente em placas de**

circuito impresso, [s. l.], v. 17, n. 4, 2020. DOI: 10.4322/2176-1523.20202009.

GÓMEZ, M. J.; MARTÍNEZ BUENO, M. J.; LACORTE, S.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, [s. l.], v. 66, n. 6, p. 993–1002, 2007. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2006.07.051.

GONG, H.; CHU, W.; LAM, S. H.; LIN, A. Y. C. Ibuprofen degradation and toxicity evolution during Fe²⁺/Oxone/UV process. **Chemosphere**, [s. l.], v. 167, p. 415–421, 2017. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.10.027.

GORBOUNOV, M.; TAYLOR, J.; PETROVIC, B.; MASOUDI SOLTANI, S. 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**, [s. l.], v. 41, p. 111–128, 2022. DOI: 10.1016/J.SAJCE.2022.06.001.

GOU, Y.; CHEN, P.; YANG, L.; LI, S.; PENG, L.; SONG, S.; XU, Y. Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 270, p. 129481, 2021. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129481.

GRANZOTO, M. R.; SEABRA, I.; MALVESTITI, J. A.; CRISTALE, J.; DANTAS, R. F. Integration of ozone, UV/H₂O₂ and GAC in a multi-barrier treatment for secondary effluent polishing: Reuse parameters and micropollutants removal. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 759, p. 143498, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143498.

GREEN, R. E.; NEWTON, I.; SHULTZ, S.; CUNNINGHAM, A. A.; GILBERT ¶, M.; PAIN, D. J.; PRAKASH, V. **Diclofenac poisoning as a cause of vulture population declines across the Indian subcontinent** **Journal of Applied Ecology**. [S. l.: s. n.], 2004.

GUELFY, D. R. V.; BRILLAS, E.; GOZZI, F.; MACHULEK, A.; DE OLIVEIRA, S. C.; SIRÉS, I. Influence of electrolysis conditions on the treatment of herbicide bentazon using artificial UVA radiation and sunlight. Identification of oxidation products. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 231, n. August 2018, p. 213–221, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.10.029.

GUELFY, D. R. V.; GOZZI, F.; MACHULEK, A.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; DE OLIVEIRA, S. C. Degradation of herbicide S-metolachlor by electrochemical AOPs using a boron-doped diamond anode. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 313, n. August, p. 182–188, 2018. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.10.026.

GUNNARSSON, L.; SNAPE, J. R.; VERBRUGGEN, B.; OWEN, S. F.; KRISTIANSOON, E.; MARGIOTTA-CASALUCI, L.; ÖSTERLUND, T.; HUTCHINSON, K.; LEVERETT, D.; MARKS, B.; TYLER, C. R. Pharmacology beyond the patient – The environmental risks of human drugs. **Environment International**, [s. l.], v. 129, p. 320–332, 2019. DOI: 10.1016/J.ENVINT.2019.04.075.

GUO, J.; DU, Y.; LAN, Y.; MAO, J. Photodegradation mechanism and kinetics of methyl orange catalyzed by Fe(III) and citric acid. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 186, n. 2–3, p. 2083–2088, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.112.

GUO, X.; WANG, Di. Photo-Fenton degradation of methylene blue by synergistic action of oxalic acid and hydrogen peroxide with NiFe₂O₄ hollow nanospheres catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 102814, 2019. DOI: 10.1016/J.JECE.2018.102814.

GURKE, R.; ROSSMANN, J.; SCHUBERT, S.; SANDMANN, T.; RÖSSLER, M.; OERTEL, R.; FAULER, J. Development of a SPE-HPLC–MS/MS method for the determination of most prescribed pharmaceuticals and related metabolites in urban sewage samples. **Journal of Chromatography B**, [s. l.], v. 990, p. 23–30, 2015. DOI:

10.1016/J.JCHROMB.2015.03.008.

HAPESHI, E.; GROS, M.; LOPEZ-SERNA, R.; BOLEDA, M. R.; VENTURA, F.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D.; FATTA-KASSINOS, D. Licit and Illicit Drugs in Urban Wastewater in Cyprus. **CLEAN – Soil, Air, Water**, [s. l.], v. 43, n. 9, p. 1272–1278, 2015. DOI: 10.1002/CLEN.201400483.

HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A new sensitive chemical actinometer - II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, [s. l.], v. 235, n. 1203, p. 518–536, 1956. DOI: 10.1098/rspa.1956.0102.

HEADLEY, T. R.; KADLEC, R. H. Conducting hydraulic tracer studies of constructed wetlands: a practical guide. **Ecohydrology & Hydrobiology**, [s. l.], v. 7, n. 3–4, p. 269–282, 2007. DOI: 10.1016/S1642-3593(07)70110-6.

HERGHELEGIU, M. C.; BELDEAN-GALEA, M. S.; ANTON, M. Studies regarding the degradation of some nonsteroidal anti-inflammatory drugs under Fenton and photo-Fenton oxidation process. **Studia Universitatis Vasile Goldis Arad, Seria Stiintele Vietii**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 43–50, 2018.

HESPANHOL, I. Potencial de Reuso de Água no Brasil Agricultura, Industria, Municípios, Recarga de Aquíferos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 75–95, 2002. DOI: 10.21168/rbrh.v7n4.p75-95.

HIDAYATURRAHMAN, H.; LEE, T. G. A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea: Identification, quantification, and fate of microplastics during treatment process. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 146, n. June, p. 696–702, 2019. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.06.071.

HOLLENDER, J.; ZIMMERMANN, S. G.; KOEPKE, S.; KRAUSS, M.; MCADELL, C. S.; ORT, C.; SINGER, H.; VON GUNTEN, U.; SIEGRIST, H. Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 43, n. 20, p. 7862–7869, 2009. DOI: 10.1021/es9014629.

HOMLOK, R.; TAKÁCS, E.; WOJNÁROVITS, L. Elimination of diclofenac from water using irradiation technology. **Chemosphere**, [s. l.], v. 85, n. 4, p. 603–608, 2011. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.101.

HOUTMAN, C. J. Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. **Journal of Integrative Environmental Sciences**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 271–295, 2010. DOI: 10.1080/1943815X.2010.511648.

HUBER, M. M.; KORHONEN, S.; TERNES, T. A.; VON GUNTEN, U. Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide. **Water Research**, [s. l.], v. 39, n. 15, p. 3607–3617, 2005. DOI: 10.1016/J.WATRES.2005.05.040.

HUNG, Y. T.; WANG, L. K.; WANG, M. H. S.; SHAMMAS, N. K.; CHEN, J. P. **Waste Treatment in the Service and Utility Industries**. [S. l.]: CRC Press, 2017. 2017.(Advances in Industrial and Hazardous Wastes Treatment). Disponível em: 9781351673419.

IKEHATA, K.; LI, Y. Ozone-Based Processes. **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology**, [s. l.], p. 115–134, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00005-X.

INPE. Brazilian Atlas of solar energy - 2nd Edition. [s. l.], p. 80, 2017. Disponível em: <http://urlib.net/rep/8JMKD3MGP3W34P/3PERDJE>.

IOANNOU, L. A.; HAPESHI, E.; VASQUEZ, M. I.; MANTZAVINOS, D.; FATTA-KASSINOS, D. Solar/TiO₂ photocatalytic decomposition of β -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater. **Solar Energy**, [s. l.], v. 85, n. 9, p. 1915–1926, 2011. DOI: 10.1016/J.SOLENER.2011.04.031.

IOPP, P. L.; MENDES, A. T. Análise de Sistemas de Tratamento de efluentes de de abatedouros bovinos por lagoas de estabilização e por reator UASB seguido de lagoa de polimento. **Revista AIDIS de Ingeniería y**

- Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 654, 2020. DOI: 10.22201/IINGEN.0718378XE.2020.13.2.68142.
- ISMAL, M. M.; ESSAM, T. M.; RAGAB, Y. M.; MOURAD, F. E. Biodegradation of ketoprofen using a microalgal–bacterial consortium. **Biotechnology Letters** 2016 **38:9**, [s. l.], v. 38, n. 9, p. 1493–1502, 2016. DOI: 10.1007/S10529-016-2145-9.
- JEONG, Y.; LEE, Y.; PARK, K. J.; AN, Y. R.; MOON, H. B. Accumulation and time trends (2003–2015) of persistent organic pollutants (POPs) in blubber of finless porpoises (*Neophocaena asiakororientalis*) from Korean coastal waters. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 385, p. 121–598, 2020. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2019.121598.
- JIANG, J. Q.; ZHOU, Z.; SHARMA, V. K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 110, p. 292–300, 2013. DOI: 10.1016/J.MICROC.2013.04.014.
- JIN, E.; CAO, L.; XIANG, S.; ZHOU, W.; RUAN, R.; LIU, Y. Feasibility of using pretreated swine wastewater for production of water spinach (*Ipomoea aquatica* Forsk.) in a hydroponic system. **Agricultural Water Management**, [s. l.], v. 228, 2020.
- JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. Rio de Janeiro, RJ: [s. n.], 2011. 2011.
- JUNG COLLARD, H. rin; JI, K.; LEE, S.; LIU, X.; KANG, S.; KHO, Y.; AHN, B.; RYU, J.; LEE, J.; CHOI, K. Toxicity and endocrine disruption in zebrafish (*Danio rerio*) and two freshwater invertebrates (*Daphnia magna* and *Moina macrocopa*) after chronic exposure to mefenamic acid. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 94, p. 80–86, 2013. DOI: 10.1016/J.ECOENV.2013.04.027.
- JUNG, K. W.; HWANG, M. J.; PARK, D. S.; AHN, K. H. Comprehensive reuse of drinking water treatment residuals in coagulation and adsorption processes. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 181, p. 425–434, 2016. DOI: 10.1016/J.JENVMAN.2016.06.041.
- JUNG, Y. T.; NARAYANAN, N. C.; CHENG, Y. L. Cost comparison of centralized and decentralized wastewater management systems using optimization model. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 213, p. 90–97, 2018. DOI: 10.1016/J.JENVMAN.2018.01.081.
- JÚNIOR, A. S. M.; LIMA, A. L.; TAVARES, G. R.; RIQUELME, J. P. M. Concentração De Fósforo Total Em Lagoa Facultativa. [s. l.], v. 6, p. 172–190, 2018.
- KADLEC, R. H.; WALLACE, S. D. **TREATMENT WETLANDS**. 2. ed. [s. l.]: CRC Press, 2008. 2008.
- KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 219, p. 189–207, 2018. DOI: 10.1016/J.JENVMAN.2018.04.103.
- KASIRI, M. B.; KHATAEE, A. R. Photooxidative decolorization of two organic dyes with different chemical structures by UV/H₂O₂ process: Experimental design. **Desalination**, [s. l.], v. 270, n. 1–3, p. 151–159, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2010.11.039.
- KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. **Water Research**, [s. l.], v. 42, n. 13, p. 3498–3518, 2008. DOI: 10.1016/J.WATRES.2008.04.026.
- KATSOYIANNIS, I. A.; CANONICA, S.; VON GUNTEN, U. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. **Water Research**, [s. l.], v. 45, n. 13, p. 3811–3822, 2011. DOI: 10.1016/J.WATRES.2011.04.038.

- KEEN, O. S.; THURMAN, E. M.; FERRER, I.; DOTSON, A. D.; LINDEN, K. G. Dimer formation during UV photolysis of diclofenac. **Chemosphere**, [s. l.], v. 93, n. 9, p. 1948–1956, 2013. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.06.079.
- KELLNER, M.; PORSERYD, T.; HALLGREN, S.; PORSCH-HÄLLSTRÖM, I.; HANSEN, S. H.; OLSÉN, K. H. Waterborne citalopram has anxiolytic effects and increases locomotor activity in the three-spine stickleback (*Gasterosteus aculeatus*). **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 173, p. 19–28, 2016. DOI: 10.1016/J.AQUATOX.2015.12.026.
- KHAN, M. J.; HARISH; AHIRWAR, A.; SCHOEFS, B.; PUGAZHENDHI, A.; VARJANI, S.; RAJENDRAN, K.; BHATIA, S. K.; SARATALE, G. D.; SARATALE, R. G.; VINAYAK, V. Insights into diatom microalgal farming for treatment of wastewater and pretreatment of algal cells by ultrasonication for value creation. **Environmental Research**, [s. l.], v. 201, p. 111550, 2021. DOI: 10.1016/J.ENVRES.2021.111550.
- KHAN, S.; NAUSHAD, M.; GOVARTHANAN, M.; IQBAL, J.; ALFADUL, S. M. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. **Environmental Research**, [s. l.], v. 207, p. 112609, 2022. DOI: 10.1016/J.ENVRES.2021.112609.
- KHOUNI, I.; LOUHICHI, G.; GHRABI, A.; MOULIN, P. Efficiency of a coagulation/flocculation–membrane filtration hybrid process for the treatment of vegetable oil refinery wastewater for safe reuse and recovery. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 135, p. 323–341, 2020. DOI: 10.1016/J.PSEP.2020.01.004.
- KIM, T. H.; KIM, S. D.; KIM, H. Y.; LIM, S. J.; LEE, M.; YU, S. Degradation and toxicity assessment of sulfamethoxazole and chlortetracycline using electron beam, ozone and UV. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 227–228, p. 237–242, 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.038.
- KLAMERTH, N.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Application of Photo-Fenton as a Tertiary Treatment of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 44, n. 5, p. 1792–1798, 2010. DOI: 10.1021/es903455p.
- KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 2, p. 545–554, 2010. DOI: 10.1016/J.WATRES.2009.09.059.
- KNOPP, G.; PRASSE, C.; TERNES, T. A.; CORNEL, P. Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters. **Water Research**, [s. l.], v. 100, p. 580–592, 2016. DOI: 10.1016/j.watres.2016.04.069.
- KOLTSAKIDOU; KATSILOULIS, C.; EVGENIDOU; LAMBROPOULOU, D. A. 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**, [s. l.], v. 689, p. 245–257, 2019. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.06.172.
- KRÅKSTRÖM, M.; SAEID, S.; TOLVANEN, P.; KUMAR, N.; SALMI, T.; KRONBERG, L.; EKLUND, P. Identification and Quantification of Transformation Products Formed during the Ozonation of the Non-steroidal Anti-inflammatory Pharmaceuticals Ibuprofen and Diclofenac. [s. l.], 2021. DOI: 10.1080/01919512.2021.1898928.
- KRÖNAUER, C.; EBERLEIN-KÖNIG, B.; RING, J.; BEHRENDT, H. Inhibition of histamine release of human basophils and mast cells in vitro by ultraviolet A (UVA) irradiation. **Inflammation Research**, [s. l.], v. 50, p. S44–S46, 2001. DOI: 10.1007/pl00022401.

- KUMAR, B.; RAI, P.; CHAKRABORTY, P. Pharmaceuticals in Indian Aquatic Environment: Risk and Implications for Management. *In: [S. l.: s. n.]*, 2022. p. 47–76. DOI: 10.1007/978-3-030-95443-7_3.
- KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment — Scope of the Book and Introduction. **Pharmaceuticals in the Environment**, [s. l.], p. 3–11, 2004. DOI: 10.1007/978-3-662-09259-0_1.
- KUMMEROVÁ, M.; KMENTOVÁ, E. Photoinduced toxicity of fluoranthene on germination and early development of plant seedling. **Chemosphere**, [s. l.], v. 56, n. 4, p. 387–393, 2004. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.01.007.
- L EGGEN, R. I.; HOLLENDER, J.; JOSS, A.; SCHA, M.; STAMM, C. Reducing the Discharge of Micropollutants in the Aquatic Environment: The Benefits of Upgrading Wastewater Treatment Plants. [s. l.], 2014. DOI: 10.1021/es500907n.
- LAI, L.; JI, H.; ZHANG, H.; LIU, R.; ZHOU, C.; LIU, W.; AO, Z.; LI, N.; LIU, C.; YAO, G.; LAI, B. Activation of peroxydisulfate by V-Fe concentrate ore for enhanced degradation of carbamazepine: Surface $\equiv\text{V(III)}$ and $\equiv\text{V(IV)}$ as electron donors promoted the regeneration of $\equiv\text{Fe(II)}$. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 282, p. 119559, 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119559.
- LANCHEROS, J. C.; MADERA-PARRA, C. A.; CASELLES-OSORIO, A.; TORRES-LÓPEZ, W. A.; VARGAS-RAMÍREZ, X. M. Ibuprofen and Naproxen removal from domestic wastewater using a Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland coupled to Ozonation. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 135, p. 89–97, 2019. DOI: 10.1016/J.ECOLENG.2019.05.007.
- LAPERTOT, M.; EBRAHIMI, S.; DAZIO, S.; RUBINELLI, A.; PULGARIN, C. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 186, n. 1, p. 34–40, 2007. DOI: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2006.07.009.
- LASHUK, B.; YARGEAU, V. A review of ecotoxicity reduction in contaminated waters by heterogeneous photocatalytic ozonation. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 787, p. 147645, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147645.
- LEARDI, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 652, n. 1–2, p. 161–172, 2009. DOI: 10.1016/j.aca.2009.06.015.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993. DOI: 10.1021/cr00018a003.
- LEITE FILHA, M. de S.; SILVA, M. B.; GOMES, Í. de A.; GRILO, M. B.; COSTA, N. L.; CONCEIÇÃO, J. A. S. e S. da; SANTANA, V. L.; FERNANDES, J. F. de S. Desenvolvimento de um coletor solar plano para um sistema de secagem utilizando o planejamento experimental fatorial. **Research, Society and Development**, [s. l.], v. 10, n. 7, p. e39010716755, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i7.16755.
- LI, J.; MA, L. Y.; LI, L. S.; XU, L. Photodegradation kinetics, transformation, and toxicity prediction of ketoprofen, carprofen, and diclofenac acid in aqueous solutions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s. l.], v. 36, n. 12, p. 3232–3239, 2017. DOI: 10.1002/etc.3915.
- LI, W.-W.; YU, H.-Q.; RITTMANN, B. E. **Reuse water pollutants**. [S. l.: s. n.], 2015.
- LIBRALATO, G.; PRATO, E.; MIGLIORE, L.; CICERO, A. M.; MANFRA, L. A review of toxicity testing protocols and endpoints with *Artemia* spp. **Ecological Indicators**, [s. l.], v. 69, p. 35–49, 2016. DOI: 10.1016/J.ECOLIND.2016.04.017.
- LIMA, T. A. M. de; FURINI, A. A. da C.; ATIQUÉ, T. S. C.; DI DONE, P.; MACHADO, R. L. D.; GODOY, M. F. de. Analysis of potential drug interactions and adverse reactions to nonsteroidal anti-inflammatory drugs among

- the elderly. **Revista Brasileira de Geriatria e Gerontologia**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 533–544, 2016. DOI: 10.1590/1809-98232016019.150062.
- LISHMAN, L.; SMYTH, S. A.; SARAFIN, K.; KLEYWEGT, S.; TOITO, J.; PEART, T.; LEE, B.; SERVOS, M.; BELAND, M.; SETO, P. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 367, n. 2–3, p. 544–558, 2006. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2006.03.021.
- LITTER, M. I. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. **Environmental Photochemistry Part II**, [s. l.], v. 2, n. September, p. 325–366, 2005. DOI: 10.1007/b138188.
- LIU, X.; ZHOU, Y.; ZHANG, J.; LUO, L.; YANG, Y.; HUANG, H.; PENG, H.; TANG, L.; MU, Y. Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: Mechanism study and research gaps. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 347, p. 379–397, 2018. DOI: 10.1016/J.CEJ.2018.04.142.
- LOPEZ-ALVAREZ, B.; TORRES-PALMA, R. A.; FERRARO, F.; PEÑUELA, G. Solar photo-Fenton treatment of carbofuran: Analysis of mineralization, toxicity, and organic by-products. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 47, n. 13, p. 2141–2150, 2012. DOI: 10.1080/10934529.2012.696029.
- LÓPEZ-VINENT, N.; CRUZ-ALCALDE, A.; ROMERO, L. E.; CHÁVEZ, M. E.; MARCO, P.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Synergies, radiation and kinetics in photo-Fenton process with UVA-LEDs. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 380, p. 120882, 2019. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2019.120882.
- LÓPEZ, D. E.; TREMBLY, J. P. Desalination of hypersaline brines with joule-heating and chemical pre-treatment: Conceptual design and economics. **Desalination**, [s. l.], v. 415, p. 49–57, 2017. DOI: 10.1016/j.desal.2017.04.003.
- LOUHICHI, G.; BOUSSELMI, L.; GHRABI, A.; KHOUNI, I. Process optimization via response surface methodology in the physico-chemical treatment of vegetable oil refinery wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 26, n. 19, p. 18993–19011, 2019. DOI: 10.1007/s11356-018-2657-z.
- LOURES, C. C. A.; ALCÂNTARA, M. A. K.; FILHO, H. J. I.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B.; SAMANAMUD, G. R. L. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. **International Review of Chemical Engineering (IRECHE)**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 102, 2013. DOI: 10.15866/ireche.v5i2.6909.
- LU, G. H.; PIAO, H. T.; GAI, N.; SHAO, P. W.; ZHENG, Y.; JIAO, X. C.; RAO, Z.; YANG, Y. L. Pharmaceutical and Personal Care Products in Surface Waters from the Inner City of Beijing, China: Influence of Hospitals and Reclaimed Water Irrigation. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 76, n. 2, p. 255–264, 2019. DOI: 10.1007/s00244-018-0578-y.
- LU, X.; SHAO, Y.; GAO, N.; CHEN, J.; ZHANG, Y.; XIANG, H.; GUO, Y. Degradation of diclofenac by UV-activated persulfate process: Kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 141, p. 139–147, 2017. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.03.022.
- LU, Y.; XU, X.; LI, T.; XU, Y.; WU, X. The Use of a Brine Shrimp (*Artemia salina*) Bioassay to Assess the Water Quality in Hangzhou Section of Beijing-Hangzhou Grand Canal. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 88, n. 3, p. 472–476, 2012. DOI: 10.1007/s00128-011-0498-2.
- LUIZ DE MATTOS, I.; SHIRAISHI, K. A.; DELPHINI BRAZ, A.; FERNANDES, J. R. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO: IMPORTÂNCIA E DETERMINAÇÃO. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 26, n. 3, p. 373–380, 2003.
- LUNA, A. J.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK, A.; DE MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton oxidation of phenol and organochlorides (2,4-DCP and 2,4-D) in aqueous alkaline medium with

- high chloride concentration. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 111, p. 10–17, 2012. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.06.014.
- LUPȘE, I.; MUNTEAN, A.; CHIȘ, I.-A.; DANILIU, A.-I.; GHERGIE, M. Anti-Inflammatories and Analgesics in Paediatric Dentistry. **Romanian Journal of Stomatology**, [s. l.], v. 67, n. 2, p. 71–75, 2021. DOI: 10.37897/rjs.2021.2.1.
- LYU, J.; PARK, J.; KUMAR PANDEY, L.; CHOI, S.; LEE, H.; DE SAEGER, J.; DEPUYDT, S.; HAN, T. Testing the toxicity of metals, phenol, effluents, and receiving waters by root elongation in *Lactuca sativa* L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 149, p. 225–232, 2018. DOI: 10.1016/J.ECOENV.2017.11.006.
- MACHULEK, A.; C., S.; E., M.; S., V.; H., F.; F., R.; L., S.; A., G.; J., F.; O., V.; P., R.; GOZZI, F.; D., D.; DA ROSA, A. P. P.; P.F., A.; DE CASTRO, D. C.; A., J. Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants. *In: ORGANIC POLLUTANTS - MONITORING, RISK AND TREATMENT*. [S. l.]: InTech, 2013. p. 141–166. DOI: 10.5772/53188.
- MACHULEK, A.; MORAES, J. E. F.; VAUTIER-GIONGO, C.; SILVERIO, C. A.; FRIEDRICH, L. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GONZALEZ, M. C.; QUINA, F. H. Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the photo-fenton process. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 41, n. 24, p. 8459–8463, 2007. DOI: 10.1021/es071884q.
- MALAKOOTIAN, M.; JAAFARZADEH, N.; DEHDARIRAD, A. Efficiency investigation of photo-Fenton process in removal of sodium dodecyl sulphate from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 57, n. 51, p. 24444–24449, 2016. DOI: 10.1080/19443994.2016.1140082.
- MALVESTITI, J. A.; FAGNANI, E.; SIMÃO, D.; DANTAS, R. F. Optimization of UV/H₂O₂ and ozone wastewater treatment by the experimental design methodology. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [s. l.], v. 40, n. 15, p. 1910–1922, 2019. DOI: 10.1080/09593330.2018.1432698.
- 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**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 273–280, 2018. DOI: 10.1007/S13762-017-1386-Z.
- MANOUSI, N.; TZANAVARAS, P. D.; ZACHARIS, C. K. Bioanalytical HPLC Applications of In-Tube Solid. **Molecules**, [s. l.], v. 25, n. 9, p. 2096, 2020.
- MANSAS, C.; MENDRET, J.; BROSILLON, S.; AYRAL, A. Coupling catalytic ozonation and membrane separation: A review. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 236, p. 116221, 2020. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2019.116221.
- 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**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. e05934, 2021. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e05934.
- MARCHETTI, M. D.; BESSA AZEVEDO, E. Degradation of NSAIDs by optimized photo-Fenton process using UV-LEDs at near-neutral pH. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 35, p. 101171, 2020. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101171.
- MARCU, D.; CRISTEA, V.; DARABAN, L. Dose-dependent effects of gamma radiation on lettuce (*Lactuca sativa* var. capitata) seedlings. **International Journal of Radiation Biology**, [s. l.], v. 89, n. 3, p. 219–223, 2013. DOI: 10.3109/09553002.2013.734946.
- MARKOVIĆ, M.; JOVIĆ, M.; STANKOVIĆ, D.; KOVAČEVIĆ, V.; ROGLIĆ, G.; GOJGIĆ-CVIJOVIĆ, G.;

- MANOJLOVIĆ, D. Application of non-thermal plasma reactor and Fenton reaction for degradation of ibuprofen. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 505, p. 1148–1155, 2015. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2014.11.017.
- MARTÍ, N.; AGUADO, D.; SEGOVIA-MARTÍNEZ, L.; BOUZAS, A.; SECO, A. Occurrence of priority pollutants in WWTP effluents and Mediterranean coastal waters of Spain. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 62, n. 3, p. 615–625, 2011. DOI: 10.1016/J.MARPOLBUL.2011.01.010.
- MATHIAS, T. L.; GUIDONI, C. M.; GIROTTO, E. Tendências de eventos toxicológicos relacionados a medicamentos atendidos por um Centro de Informações Toxicológicas. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, [s. l.], v. 22, 2019. DOI: 10.1590/1980-549720190018.
- MATHUR, P.; SANYAL, D.; DAS, R. K. Treatment of pharmaceutical and personal care products in wastewater. **The Future of Effluent Treatment Plants**, [s. l.], p. 451–474, 2021. DOI: 10.1016/B978-0-12-822956-9.00024-6.
- MATO GROSSO DO SUL. **Deliberação CECA Nº 36 DE 27/06/2012 - Estadual**. [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=251067>. Acesso em: 20 set. 2021.
- MATOS, M. P.; SPERLING, M. V.; MATOS, A. T.; PASSOS, R. G. Uso de traçador salino para avaliação da colmatção e das condições hidrodinâmicas em sistemas alagados construídos de escoamento horizontal subsuperficial. **Engenharia Agrícola**, [s. l.], v. 35, n. 6, p. 1137–1148, 2015. DOI: 10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v35n6p1137-1148/2015.
- MAYORGA, P.; PÉREZ, K. R.; CRUZ, S. M.; CÁCERES, A. Comparison of bioassays using the anostracan crustaceans *Artemia salina* and *Thamnocephalus platyurus* for plant extract toxicity screening. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 897–903, 2010. DOI: 10.1590/S0102-695X2010005000029.
- MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D. **A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater**. [S. l.: s. n.], 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.112.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000100034.
- MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 2, p. 589–595, 2010. DOI: 10.1016/J.WATRES.2009.07.009.
- MESARIČ, T.; GAMBARDELLA, C.; MILIVOJEVIĆ, T.; FAIMALI, M.; DROBNE, D.; FALUGI, C.; MAKOVEC, D.; JEMEC, A.; SEPČIĆ, K. High surface adsorption properties of carbon-based nanomaterials are responsible for mortality, swimming inhibition, and biochemical responses in *Artemia salina* larvae. **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 163, p. 121–129, 2015. DOI: 10.1016/J.AQUATOX.2015.03.014.
- MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; CARVALHO, A. P. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, [s. l.], v. 45, n. 10, p. 1979–1988, 2007. DOI: 10.1016/J.CARBON.2007.06.005.
- METCALF, L.; EDDY, H. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos - Sed - Leonard Metcalf, Harrison P. Eddy - Google Livros**. [S. l.: s. n.], 2015. 2015. Disponível em: 8580555248, 9788580555240. Acesso em: 8 set. 2021.
- MICHAEL, P. R.; JOHNSTON, D. E.; MORENO, W. A conversion guide: Solar irradiance and lux illuminance. **Journal of Measurements in Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 153–166, 2020. DOI: 10.21595/jme.2020.21667.
- MICHELETTO, J.; TORRES, M. D. A.; DE CARVALHO S. DE PAULA, V.; CERUTTI, V. E.; PAGIORO, T.

- A.; CASS, Q. B.; MARTINS, L. R. R.; DE LIZ, M. V.; MARTINS DE FREITAS, A. The solar photo-Fenton process at neutral pH applied to microcystin-LR degradation: Fe²⁺, H₂O₂ and reaction matrix effects. **Photochemical & Photobiological Sciences**, [s. l.], v. 19, n. 8, p. 1078–1087, 2020. DOI: 10.1039/D0PP00050G.
- MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. **Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2018. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.042.
- MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 174, p. 665–688, 2017. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.02.019.
- MITSIKA, E. E.; CHRISTOPHORIDIS, C.; KOUINOGLU, N.; LAZARIDIS, N.; ZACHARIS, C. K.; FYTIANOS, K. Optimized Photo-Fenton degradation of psychoactive pharmaceuticals alprazolam and diazepam using a chemometric approach—Structure and toxicity of transformation products. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 403, n. September 2020, p. 123819, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123819.
- 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**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170091.
- MOREIRA, F. D.; DIAS, E. H. O. Constructed wetlands applied in rural sanitation: A review. **Environmental Research**, [s. l.], v. 190, 2020. DOI: 10.1016/J.ENVRES.2020.110016.
- MORRIS, R. H.; KNOWLES, P. Measurement Techniques for Wastewater Filtration Systems. *In: WASTE WATER - TREATMENT AND REUTILIZATION*. 1. ed. Rijeka, Croatia: InTechOpen, 2011. p. 109. Disponível em: 978-978-953-307-249-4. Acesso em: 21 set. 2021.
- MORSHED, M. N.; PERVEZ, M. N.; BEHARY, N.; BOUAZIZI, N.; GUAN, J.; NIERSTRASZ, V. A. Statistical modeling and optimization of heterogeneous Fenton-like removal of organic pollutant using fibrous catalysts: a full factorial design. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–14, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-72401-z.
- MOUSAVI, L.; TAMIMI, Z.; KHOSHAYAND, M. R. Applications and opportunities of experimental design for the dispersive liquid–liquid microextraction method – A review. **Talanta**, [s. l.], v. 190, p. 335–356, 2018. DOI: 10.1016/J.TALANTA.2018.08.002.
- 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**, [s. l.], v. 8, n. June, p. 1–10, 2020. DOI: 10.3389/fbioe.2020.00549.
- MUNIYASAMY, A.; SIVAPORUL, G.; GOPINATH, A.; LAKSHMANAN, R.; ALTAEE, A.; ACHARY, A.; VELAYUDHAPERUMAL CHELLAM, P. Process development for the degradation of textile azo dyes (mono-, di-, poly-) by advanced oxidation process - Ozonation: Experimental & partial derivative modelling approach. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 265, p. 110397, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110397.
- NADDAFI, K.; MARTINEZ, S. S.; NABIZADEH, R.; YAGHMAEIAN, K.; SHAHTAHERI, S. J.; AMIRI, H. Chlorpyrifos remediation in agriculture runoff with homogeneous solar photo-Fenton reaction at near neutral pH: Phytotoxicity assessment. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 83, n. 1, p. 212–222, 2021. DOI: 10.2166/wst.2020.556.
- NANNOU, C. I.; KOSMA, C. I.; ALBANIS, T. A. Occurrence of pharmaceuticals in surface waters: analytical method development and environmental risk assessment. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 95, n. 13, p. 1242–1262, 2015. DOI: 10.1080/03067319.2015.1085520.

- NAPOLEÃO, D. C.; MENDES CARNEIRO ZAIDAN, L. E.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; DA ROCHA SANTANA, R. M.; BRANCO DA SILVA DE MENDONÇA MONTENEGRO, M. C.; DA NOVA ARAÚJO, A.; BENACHOUR, M.; LINS DA SILVA, V. Use of the photo-Fenton process to discover the degradation of drugs present in water from the Wastewater Treatment Plants of the pharmaceutical industry. **Afinidad**, [s. l.], v. 75, n. 581, p. 23–31, 2018.
- NIKOLAOU, A. Pharmaceuticals and related compounds as emerging pollutants in water: Analytical aspects. **Global Nest Journal**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 1–12, 2013. DOI: 10.30955/gnj.000969.
- NOGUEIRA, R.; OLIVEIRA, M.; PATERLINI, W. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, [s. l.], v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.10.001.
- NOGUEIRA, A. A.; SOUZA, B. M.; DEZOTTI, M. W. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, J. P. Ferrioxalate complexes as strategy to drive a photo-FENTON reaction at mild pH conditions: A case study on levofloxacin oxidation. [s. l.], 2017. DOI: 10.1016/j.jpphotochem.2017.05.020.
- NUVOLARI, A. **Esgoto sanitário coleta e transporte, tratamento e reúso Agrícola**. 2. Eded. [S. l.: s. n.], 2011. 2011.
- O'DOWD, K.; PILLAI, S. C. Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 5, 2020. DOI: 10.1016/J.JECE.2020.104063.
- OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. Análise da confiabilidade de estações de tratamento de esgotos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 389–398, 2007. DOI: 10.1590/S1413-41522007000400005.
- OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. Performance evaluation of UASB reactor systems with and without post-treatment. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 59, n. 7, p. 1299–1306, 2009. DOI: 10.2166/WST.2009.138.
- OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. Reliability analysis of wastewater treatment plants. **Water Research**, [s. l.], v. 42, n. 4–5, p. 1182–1194, 2008. DOI: 10.1016/J.WATRES.2007.09.001.
- OLLER, I.; MALATO, S. Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [s. l.], v. 29, p. 100458, 2021. DOI: 10.1016/j.cogsc.2021.100458.
- OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I.; BASAR, G. Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H₂O₂/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 185, n. 1, p. 193–203, 2011. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2010.09.018.
- ORT, C.; LAWRENCE, M. G.; RIECKERMANN, J.; JOSS, A. Sampling for Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Illicit Drugs in Wastewater Systems: Are Your Conclusions Valid? A Critical Review. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 44, n. 16, p. 6024–6035, 2010. DOI: 10.1021/es100779n.
- ORTEGA-GÓMEZ, E.; MARTÍN, M. M. B.; GARCÍA, B. E.; PÉREZ, J. A. S.; IBÁÑEZ, P. F. Wastewater disinfection by neutral pH photo-Fenton: The role of solar radiation intensity. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 181, p. 1–6, 2016. DOI: 10.1016/J.APCATB.2015.06.059.
- OU, H. H.; LIAO, C. H.; LIOU, Y. H.; HONG, J. H.; LO, S. L. Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia over microwave-induced titanate nanotubes. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 42, n. 12, p. 4507–4512, 2008. DOI: 10.1021/es703211u.

- OUBANE, M.; KHADRA, A.; EZZARIAI, A.; EL FELLS, L.; KOUISNI, L.; HAFIDI, M. Micronucleus assay based on *Vicia faba* roots as a tool to assess the performances of wastewater treatment systems. **Environmental Technology & Innovation**, [s. l.], v. 19, p. 100903, 2020. DOI: 10.1016/j.eti.2020.100903.
- ÖZENGIN, N.; ELMACI, A. Removal of Pharmaceutical Products in a Constructed Wetland. **Iranian Journal of Biotechnology**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 221–229, 2016. DOI: 10.15171/ijb.1223.
- PADRÓN, M. E. T.; AFONSO-OLIVARES, C.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. Microextraction techniques coupled to liquid chromatography with mass spectrometry for the determination of organic micropollutants in environmental water samples. **Molecules**, [s. l.], v. 19, n. 7, p. 10320–10349, 2014. DOI: 10.3390/molecules190710320.
- PAÍGA, P.; CORREIA, M.; FERNANDES, M. J.; SILVA, A.; CARVALHO, M.; VIEIRA, J.; JORGE, S.; SILVA, J. G.; FREIRE, C.; DELERUE-MATOS, C. Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 648, p. 582–600, 2019. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.08.129.
- PAÍGA, P.; SANTOS, L. H. M. L. M.; RAMOS, S.; JORGE, S.; SILVA, J. G.; DELERUE-MATOS, C. Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 573, p. 164–177, 2016. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2016.08.089.
- PAL, A.; GIN, K. Y. H.; LIN, A. Y. C.; REINHARD, M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 408, n. 24, p. 6062–6069, 2010. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2010.09.026.
- PAPAGEORGIU, 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**, [s. l.], v. 543, p. 547–569, 2016. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2015.11.047.
- PARAÍBA, L. C.; SAITO, M. L. Distribuição ambiental de poluentes orgânicos encontrados em lodos de esgoto. **Pesq. agropec. bras.**, [s. l.], n. 9, p. 853–860, 2005. DOI: 10.1590/S0100-204X2005000900003.
- PARDE, D.; PATWA, A.; SHUKLA, A.; VIJAY, R.; KILLEDAR, D. J.; KUMAR, R. A review of constructed wetland on type, treatment and technology of wastewater. **Environmental Technology and Innovation**, [s. l.], v. 21, 2021. DOI: 10.1016/J.ETI.2020.101261.
- PARIDA, V. K.; SAIDULU, D.; MAJUMDER, A.; SRIVASTAVA, A.; GUPTA, B.; GUPTA, A. K. Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 105966, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105966.
- PEÑA-GUZMÁN, C.; ULLOA-SÁNCHEZ, S.; MORA, K.; HELENA-BUSTOS, R.; LOPEZ-BARRERA, E.; ALVAREZ, J.; RODRIGUEZ-PINZÓN, M. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 237, p. 408–423, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.02.100.
- PÉREZ-ESTRADA, L. A.; MALATO, S.; GERNJAK, W.; AGÜERA, A.; THURMAN, E. M.; FERRER, I.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 39, n. 21, p. 8300–8306, 2005. DOI: 10.1021/es050794n.
- PERSOONE, G.; MARSALEK, B.; BLINOVA, I.; TÖRÖKNE, A.; ZARINA, D.; MANUSADZIANAS, L.;

- NALECZ-JAWECKI, G.; TOFAN, L.; STEPANOVA, N.; TOTHOVA, L.; KOLAR, B. A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. **Environmental Toxicology**, [s. l.], v. 18, n. 6, p. 395–402, 2003. DOI: 10.1002/tox.10141.
- PETROVIĆ, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 10, p. 685–696, 2003. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01105-1.
- PETROVIĆ, M.; ŠKRBIĆ, B.; ŽIVANČEV, J.; FERRANDO-CLIMENT, L.; BARCELO, D. 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**, [s. l.], v. 468–469, p. 415–428, 2014. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2013.08.079.
- PI, Y.; LI, X.; XIA, Q.; WU, J.; LI, Y.; XIAO, J.; LI, Z. Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs). **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 337, p. 351–371, 2018. DOI: 10.1016/J.CEJ.2017.12.092.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006. DOI: 10.1080/10643380500326564.
- PINO PÉREZ, O.; LAZO, F. J. Artículo reseña 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.**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 34–43, 2010.
- PINTO, E.; ALMEIDA, A. A.; AGUIAR, A. A. R. M.; FERREIRA, I. M. P. L. V. O. Changes in macrominerals, trace elements and pigments content during lettuce (*Lactuca sativa* L.) growth: Influence of soil composition. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 152, p. 603–611, 2014. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2013.12.023.
- PINTO, I.; RODRIGUES, S.; LAGE, O. M.; ANTUNES, S. C. Assessment of water quality in Aguieira reservoir: Ecotoxicological tools in addition to the Water Framework Directive. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 208, p. 111583, 2021. DOI: 10.1016/J.ECOENV.2020.111583.
- PIVETTA, R. C.; RODRIGUES-SILVA, C.; RIBEIRO, A. R.; RATH, S. Tracking the occurrence of psychotropic pharmaceuticals in Brazilian wastewater treatment plants and surface water, with assessment of environmental risks. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 727, p. 138661, 2020. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.138661.
- POYATOS, J. M.; MUÑO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C.; HONTORIA, E.; OSORIO, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 205, n. 1–4, p. 187–204, 2010. DOI: 10.1007/S11270-009-0065-1.
- PRAKASH, V.; GALLIGAN, T. H.; CHAKRABORTY, S. S.; DAVE, R.; KULKARNI, M. D.; PRAKASH, N.; SHRINGARPURE, R. N.; RANADE, S. P.; GREEN, R. E. Recent changes in populations of Critically Endangered Gyps vultures in India. **Bird Conservation International**, [s. l.], v. 29, p. 55–70, 2019. DOI: 10.1017/S0959270917000545.
- PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; SPASIANO, D.; OLLER, I.; FERNÁNDEZ-CALDERERO, I.; AGÜERA, A.; MALATO, S. Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 209, p. 188–194, 2013. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.01.002.
- QUEIRÓS, S.; MORAIS, V.; RODRIGUES, C. S. D.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M.

- Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 141, p. 235–245, 2015. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2014.11.046.
- QUIÑONES, D. H.; ÁLVAREZ, P. M.; REY, A.; CONTRERAS, S.; BELTRÁN, F. J. Application of solar photocatalytic ozonation for the degradation of emerging contaminants in water in a pilot plant. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 260, p. 399–410, 2015. DOI: 10.1016/J.CEJ.2014.08.067.
- RAMOS, R. O.; ALBUQUERQUE, M. V. C.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; LEITE, V. D. Degradation of indigo carmine by photo-Fenton, Fenton, H₂O₂/UV-C and direct UV-C: Comparison of pathways, products and kinetics. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 37, p. 101535, 2020. DOI: 10.1016/J.JWPE.2020.101535.
- RAMOS, D. D.; BEZERRA, P. C. S.; QUINA, F. H.; DANTAS, R. F.; CASAGRANDE, G. A.; OLIVEIRA, S. C.; OLIVEIRA, M. R. S.; OLIVEIRA, L. C. S.; FERREIRA, V. S.; OLIVEIRA, S. L.; MACHULEK, A. Synthesis and characterization of TiO₂ and TiO₂/Ag for use in photodegradation of methylviologen, with kinetic study by laser flash photolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 774–783, 2015. DOI: 10.1007/s11356-014-2678-1.
- RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P. L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 409, p. 124413, 2021. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.124413.
- REAL, F. J.; JAVIER BENITEZ, F.; ACERO, J. L.; SAGASTI, J. J. P.; CASAS, F. Kinetics of the chemical oxidation of the pharmaceuticals primidone, ketoprofen, and diatrizoate in ultrapure and natural waters. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 48, n. 7, p. 3380–3388, 2009. DOI: 10.1021/ie801762p.
- REINA, A. C.; CUEVAS, S. M.; PONCE, L. C. The combined effect of irradiance and iron concentration on photo-Fenton treatment cost. **AIP Conference Proceedings**, [s. l.], v. 2033, n. November, 2018. DOI: 10.1063/1.5067161.
- REKHATE, C. V.; SRIVASTAVA, J. K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. **Chemical Engineering Journal Advances**, [s. l.], v. 3, n. June, p. 100031, 2020. DOI: 10.1016/j.ceja.2020.100031.
- RICARDO, I. A.; ALBERTO, E. A.; SILVA JÚNIOR, A. H.; MACUVELE, D. L. P.; PADOIN, N.; SOARES, C.; GRACHER RIELLA, H.; STARLING, M. C. V. M.; TROVÓ, A. G. A critical review on microplastics, interaction with organic and inorganic pollutants, impacts and effectiveness of advanced oxidation processes applied for their removal from aqueous matrices. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 424, n. February, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130282.
- RICKY, R.; SHANTHAKUMAR, S. Phycoremediation integrated approach for the removal of pharmaceuticals and personal care products from wastewater – A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 302, p. 113998, 2022. DOI: 10.1016/J.JENVMAN.2021.113998.
- RIZZI, V.; ROMANAZZI, F.; GUBITOSA, J.; FINI, P.; ROMITA, R.; AGOSTIANO, A.; PETRELLA, A.; COSMA, P. Chitosan film as eco-friendly and recyclable bio-adsorbent to remove/recover diclofenac, ketoprofen, and their mixture from wastewater. **Biomolecules**, [s. l.], v. 9, n. 10, 2019. DOI: 10.3390/biom9100571.
- RIZZO, L.; MALATO, S.; ANTAKYALI, D.; BERETSOU, V. G.; ĐOLIĆ, M. B.; GERNJAK, W.; HEATH, E.; IVANCEV-TUMBAS, I.; KARAOLIA, P.; LADO RIBEIRO, A. R.; MASCOLO, G.; MCADELL, C. S.; SCHAAR, H.; SILVA, A. M. T.; FATTA-KASSINOS, D. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 655, p. 986–1008, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.265.

- ROCCARO, P. Treatment processes for municipal wastewater reclamation: The challenges of emerging contaminants and direct potable reuse. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, [s. l.], v. 2, p. 46–54, 2018. DOI: 10.1016/J.COESH.2018.02.003.
- ROCHA-FILHO, R. C.; FAUSTO, R. **Grandezas, Unidades e Símbolos em Físico-Química**. 1a. ed. São Paulo-SP: Sociedade Brasileira de Química-SBQ, 2018. 2018. Disponível em: 9788564099197.
- RODRIGUES, L. S.; LOPES, B. C.; LIMA, C. A.; RIBEIRO, M. C.; SANTOS, R. P.; SILVA, I. J. Tratamento de efluentes de abatedouro de frangos por meio de reator UASB seguido de filtro anaeróbio. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, [s. l.], v. 68, n. 1, p. 97–103, 2016. DOI: 10.1590/1678-4162-7809.
- RODRIGUES, C. V. L.; PESCIM, R. R.; LOPES, D. D. Performance of Fenton process for the removal of recalcitrant organics from landfill leachate after nitrification / Desempenho do processo Fenton para remoção de orgânicos recalcitrantes de lixiviado do aterro sanitário após a nitrificação. **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 56741–76762, 2021. DOI: 10.34117/bjdv7n6-199.
- RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 323, p. 361–380, 2017. DOI: 10.1016/J.CEJ.2017.04.106.
- ROMERO, V.; ACEVEDO, S.; MARCO, P.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the β -blocker metoprolol. **Water Research**, [s. l.], v. 88, p. 449–457, 2016. DOI: 10.1016/J.WATRES.2015.10.035.
- SACCO, O.; MURCIA, J. J.; LARA, A. E.; HERNÁNDEZ-LAVERDE, M.; ROJAS, H.; NAVÍO, J. A.; HIDALGO, M. C.; VAIANO, V. Pt–TiO₂–Nb₂O₅ heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v. 107, p. 104839, 2020. DOI: 10.1016/J.MSSP.2019.104839.
- SANABRIA, P.; SCUNDERLICK, D.; WILDE, M. L.; LÜDTKE, D. S.; SIRTORI, C. Solar photo-Fenton treatment of the anti-cancer drug anastrozole in different aqueous matrices at near-neutral pH: Transformation products identification, pathways proposal, and in silico (Q)SAR risk assessment. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 754, p. 142300, 2021. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.142300.
- SANCHES, N.; SANTOS, D.; MARQUIZA, L. F.; SOUSA, C.; CALHEIROS, C.; CAVALHERI, P. S.; MACHADO, B. S.; CAVAZZANA, G. H.; CORREA, F. J.; FILHO, M.; RODRÍGUEZ-CHUECA, J. Diclofenac Toxicity Abatement in Wastewater with Solar Disinfection: A Study in the Rural Area of Brazil’s Central–West Region. [s. l.], 2021. DOI: 10.3390/w13081043.
- SÁNCHEZ-MEZA, J. C.; PACHECO-SALAZAR, V. F.; PAVÓN-SILVA, T. B.; GUIÉRREZ-GARCÍA, V. G.; DE JESÚS AVILA-GONZÁLEZ, C.; GUERRERO-GARCÍA, P. Toxicity assessment of a complex industrial wastewater using aquatic and terrestrial bioassays *Daphnia pulex* and *Lactuca sativa*. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 1425–1431, 2007. DOI: 10.1080/10934520701480730.
- SÁNCHEZ, M.; RUIZ, I.; SOTO, M. The Potential of Constructed Wetland Systems and Photodegradation Processes for the Removal of Emerging Contaminants—A Review. **Environments**, [s. l.], v. 9, n. 9, p. 116, 2022. DOI: 10.3390/environments9090116.
- SANTANA, R. M. da R.; NAPOLEÃO, D. C.; DUARTE, M. M. M. B. Treatment of textile matrices using Fenton processes: influence of operational parameters on degradation kinetics, ecotoxicity evaluation and application in real wastewater. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, [s. l.], v. 56, n. 10, p. 1165–1178, 2021. DOI: 10.1080/10934529.2021.1965816.

- SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). **Environment International**, [s. l.], v. 33, n. 4, p. 596–601, 2007. DOI: 10.1016/J.ENVINT.2006.09.014.
- SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; DELERUE-MATOS, C.; PENA, A.; BARCELÓ, D.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 461–462, p. 302–316, 2013. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2013.04.077.
- SATHISHKUMAR, P.; MEENA, R. A. A.; PALANISAMI, T.; ASHOKKUMAR, V.; PALVANNAN, T.; GU, F. L. Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 698, p. 134057, 2020. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.134057.
- SCHENONE, A. V.; CONTE, L. O.; BOTTA, M. A.; ALFANO, O. M. Modeling and optimization of photo-Fenton degradation of 2,4-D using ferrioxalate complex and response surface methodology (RSM). **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 155, p. 177–183, 2015. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.03.028.
- SCHWAIGER, J.; FERLING, H.; MALLOW, U.; WINTERMAYR, H.; NEGELE, R. D. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 68, n. 2, p. 141–150, 2004. DOI: 10.1016/j.aquatox.2004.03.014.
- SEIBERT, D.; DIEL, T.; WELTER, J. B.; DE SOUZA, A. L.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H. Performance of photo-Fenton process mediated by Fe (III)-carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 4462–4470, 2017. DOI: 10.1016/J.JECE.2017.08.043.
- SERENO, V. M. B.; SILVA, A. S.; SILVA, G. C. Perfil epidemiológico das intoxicações por medicamentos no Brasil entre os anos de 2013 a 2017. **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 33892–33903, 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n6-079.
- SERNA-GALVIS, E. A.; BOTERO-COY, A. M.; MARTÍNEZ-PACHÓN, D.; MONCAYO-LASSO, A.; IBÁÑEZ, M.; HERNÁNDEZ, F.; TORRES-PALMA, R. A. Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, [s. l.], v. 154, p. 349–360, 2019. DOI: 10.1016/J.WATRES.2019.01.045.
- SEZERINO, P. H.; PELISSARI, C. **eBOOK - WETLANDS CONSTRUÍDOS COMO ECOTECNOLOGIA PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS: EXPERIÊNCIAS BRASILEIRAS**. [S. l.: s. n.], 2021. 2021. Disponível em: 9786558611332.
- SHARMA, C. P.; KARIM, A. V.; SHRIWASTAV, A.; PRAKASH, C.; ANSAF, S.; KARIM, V. Decolorization of methylene blue using Fe(III)-citrate complex in a solar photo-Fenton process: impact of solar variability on process optimization. [s. l.], 2019. DOI: 10.2166/wst.2019.411.
- SHARMA, K.; THAKUR, I. S.; KAUSHIK, G. Occurrence and distribution of pharmaceutical compounds and their environmental impacts: A review. **Bioresource Technology Reports**, [s. l.], v. 16, p. 100841, 2021. DOI: 10.1016/J.BITEB.2021.100841.
- SIDDIQUE, M.; FAROOQ, R.; PRICE, G. J. Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 1206–1212, 2014. DOI: 10.1016/J.ULTSONCH.2013.12.016.
- SILVA, B. C. **EFEITO DE DIHIDROXIBENZENOS NA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS E FÁRMACOS**

POR PROCESSOS FENTON. 2017. 119 f. - Universidade Estadual Paulista, [s. l.], 2017.

SILVA, D. A. da; CAVALCANTE, R. P.; CUNHA, R. F.; MACHULEK, A.; OLIVEIRA, S. C. de. Optimization of nimesulide oxidation via a UV-ABC/H₂O₂ treatment process: Degradation products, ecotoxicological effects, and their dependence on the water matrix. **Chemosphere**, [s. l.], v. 207, p. 457–468, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.115.

SILVA, G. D.; MARSON, E. O.; BATISTA, L. L.; UEIRA-VIEIRA, C.; STARLING, M. C. V. M.; TROVÓ, A. G. 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**, [s. l.], v. 147, p. 798–807, 2021. DOI: 10.1016/j.psep.2021.01.005.

SILVA, D. A. da; PEREIRA CAVALCANTE, R.; BATISTA BARBOSA, E.; MACHULEK JUNIOR, A.; CÉSAR DE OLIVEIRA, S.; DANTAS, R. F. Combined AOP/GAC/AOP systems for secondary effluent polishing: Optimization, toxicity and disinfection. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 263, 2021.

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**, [s. l.], v. 191, n. 2–3, p. 187–192, 2007. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.04.022.

SIMÕES, B. R. V.; GOULART, D. S.; COMBATT, M. P. M.; PIMENTA, J. F. P.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVA, D. J. ANÁLISE DA APLICAÇÃO DO DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL EM ENSAIOS DE TRATABILIDADE DA ÁGUA ANALYSIS OF THE APPLICATION OF THE CENTRAL COMPOSITE DESIGN ON WATER TREATABILITY TESTS. **The Journal of Engineering and Exact Sciences-JCEC**, [s. l.], v. 04, p. 4, 2018. DOI: 10.18540/jcecv14iss4pp0420-0428.

SINGH, A. A review of wastewater irrigation: Environmental implications. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 168, p. 105454, 2021. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105454.

SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; AGÜERA, A.; MALATO, S. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. **Water Research**, [s. l.], v. 43, n. 3, p. 661–668, 2009. DOI: 10.1016/j.watres.2008.11.013.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÃO SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **Painel de Informações Sobre Saneamento: Esgotamento Sanitário**. [S. l.: s. n.], 2020.

SOBOTKA, J. The efficiency of water treatment and disinfection by means of ultraviolet radiation. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 27, n. 3–4, p. 343–346, 1993. DOI: 10.2166/wst.1993.0372.

SOBRERO, M. C. ; RONCO, A. . Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. *In: IDRC, IMTA*. [S. l.: s. n.], 2004. p. 55–67.

SORIANO-MOLINA, P.; PLAZA-BOLAÑOS, P.; LORENZO, A.; AGÜERA, A.; GARCÍA SÁNCHEZ, J. L.; MALATO, S.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Assessment of solar raceway pond reactors for removal of contaminants of emerging concern by photo-Fenton at circumneutral pH from very different municipal wastewater effluents. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 366, p. 141–149, 2019. DOI: 10.1016/J.CEJ.2019.02.074.

SOUSA, N. T. M.; PAZ JÚNIOR, G. J. da; MATSUMOTO, T. Análise da viabilidade técnico-econômica na implantação de aeradores superficiais para ampliação da capacidade de tratamento em lagoas facultativas. *In: 29º CONGRESSO NACIONAL DE SANEAMENTO E MEIO AMBIENTE, 2018, [s. l.], . Anais [...]. [S. l.]: AESABESP - Associação dos Engenheiros da Sabesp, 2018.*

SOUSA, J. T. de; VAN HAANDEL, A. C.; COSENTINO, P. R. da S.; GUIMARÃES, A. V. A. Pós-tratamento

- de efluente de reator UASB utilizando sistemas “wetlands” construídos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 87–91, 2000. DOI: 10.1590/S1415-43662000000100016.
- STACKELBERG, P. E.; GIBBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, R. L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 377, n. 2–3, p. 255–272, 2007. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.01.095.
- STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 372, p. 17–36, 2019. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2018.04.043.
- STAZI, V.; TOMEI, M. C. Enhancing anaerobic treatment of domestic wastewater: State of the art, innovative technologies and future perspectives. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 635, p. 78–91, 2018. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.04.071.
- STEFANAKIS, A. I. The Role of Constructed Wetlands as Green Infrastructure for Sustainable Urban Water Management. **Sustainability (Switzerland)**, [s. l.], v. 11, n. 24, 2019. DOI: 10.3390/SU11246981.
- STÜLTEN, D.; ZÜHLKE, S.; LAMSHÖFT, M.; SPITELLER, M. Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 405, n. 1–3, p. 310–316, 2008. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2008.05.036.
- SUBEDI, B.; BALAKRISHNA, K.; JOSHUA, D. I.; KANNAN, K. Mass loading and removal of pharmaceuticals and personal care products including psychoactives, antihypertensives, and antibiotics in two sewage treatment plants in southern India. **Chemosphere**, [s. l.], v. 167, p. 429–437, 2017. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.10.026.
- SUBEDI, B.; BALAKRISHNA, K.; SINHA, R. K.; YAMASHITA, N.; BALASUBRAMANIAN, V. G.; KANNAN, K. Mass loading and removal of pharmaceuticals and personal care products, including psychoactive and illicit drugs and artificial sweeteners, in five sewage treatment plants in India. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 2882–2891, 2015. DOI: 10.1016/J.JECE.2015.09.031.
- SUBEDI, B.; CODRU, N.; DZIEWULSKI, D. M.; WILSON, L. R.; XUE, J.; YUN, S.; BRAUN-HOWLAND, E.; MINIHANE, C.; KANNAN, K. A pilot study on the assessment of trace organic contaminants including pharmaceuticals and personal care products from on-site wastewater treatment systems along Skaneateles Lake in New York State, USA. **Water Research**, [s. l.], v. 72, p. 28–39, 2015. DOI: 10.1016/J.WATRES.2014.10.049.
- SUMPTER, J. P.; JOHNSON, A. C. Lessons from Endocrine Disruption and Their Application to Other Issues Concerning Trace Organics in the Aquatic Environment. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 39, n. 12, p. 4321–4332, 2005. DOI: 10.1021/es048504a.
- TAMBOSI, J. L.; YAMANAKA, L. Y.; JOSÉ, H. J.; DE, R.; PERALTA, F.; MOREIRA, M.; SCHRÖDER, H. F. RECENT RESEARCH DATA ON THE REMOVAL OF PHARMACEUTICALS FROM SEWAGE TREATMENT PLANTS (STP). **Quim. Nova**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 411–420, 2010.
- TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants — I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 225, n. 1–2, p. 81–90, 1999. DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00334-9.
- THOMPSON, C. M.; DRAGO, J. A. North American installed water treatment ozone systems. **Journal - American Water Works Association**, [s. l.], v. 107, n. 10, p. 45–55, 2015. DOI: 10.5942/jawwa.2015.107.0157.

- TOMPERI, J.; ISOKANGAS, A.; TUUTTILA, T.; PAAVOLA, M. Functionality of turbidity measurement under changing water quality and environmental conditions. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 43, n. 7, p. 1093–1101, 2022. DOI: 10.1080/09593330.2020.1815860.
- TONETTI, A. L.; PEÑA, F. J.; MADRID, L.; CAMPOS, I.; FIGUEIREDO, S.; SCHNEIDER, J.; MATTOS DE OLIVEIRA, L.; NATÁLIA, C.; DUARTE, C.; FERNANDES, P. M.; SANCHES, R.; TAÍNA, G.; MAGALHÃES, M. **Tratamento de esgotos domésticos em comunidades Isoladas: referencial para a escolha de soluções**. Campinas, SP: [s. n.], 2018. 2018. Disponível em: 978-85-85783-94-5.
- TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 100, n. 1, p. 184–189, 2014. DOI: 10.1016/J.DYEPIG.2013.09.004.
- TRAN, N. H.; URASE, T.; TA, T. T. A Preliminary Study on the Occurrence of Pharmaceutically Active Compounds in Hospital Wastewater and Surface Water in Hanoi, Vietnam. **CLEAN - Soil, Air, Water**, [s. l.], v. 42, n. 3, p. 267–275, 2014. DOI: 10.1002/clen.201300021.
- TROVÓ, A. G.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALATO, S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process – Chemical and toxicological assessment. **Water Research**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 1394–1402, 2011. DOI: 10.1016/J.WATRES.2010.10.029.
- VALAVANIDIS, A.; VLACHOGIANNI, T.; LORIDAS, S.; FIOTAKIS, C. An emerging environmental problem: Disposed medicinal active products pharmaceuticals, antibiotics, and disinfectants in the aquatic environment and toxicological considerations. **Pharmakeftiki**, [s. l.], v. 26, n. 3, p. 78–98, 2014.
- VENEGAS, M.; LEIVA, A. M.; VIDAL, G. Influence of Anaerobic Digestion with Pretreatment on the Phytotoxicity of Sewage Sludge. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], v. 229, n. 12, p. 381, 2018. DOI: 10.1007/s11270-018-4025-5.
- 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**, [s. l.], v. 470–471, p. 1281–1306, 2014. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2013.10.085.
- VON GUNTEN, U. Oxidation Processes in Water Treatment: Are We on Track?. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 52, n. 9, p. 5062–5075, 2018. DOI: 10.1021/acs.est.8b00586.
- VON SPERLING, MARCOS; CHERNICHARO, C. A. de L. **Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions**. 1. ed. London; Seattle: Published by IWA Publishing, Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H 0QS, UK, 2005. 2005.v. 1. Disponível em: 1843390027.
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte, MG-Brasil: [s. n.], 1996. 1996. Disponível em: 85-7041-1 14-6.
- VON SPERLING, M. **Lodos ativados**. [S. l.: s. n.], 2016. 2016.v. 4. Disponível em: 8570411294.
- VON SPERLING, M. **Princípios Básicos do tratamento de esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte, MG-Brasil: [s. n.], 2016. 2016. Disponível em: 978-85-423-0174-8.
- VON SPERLING. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Lagoas de estabilização**. 3a Ediçãoed. Belo Horizonte, MG-Brasil: UFMG, 2002. 2002.
- VON SPERLING, M.; BASTOS, R. K. X.; KATO, M. T. Removal of E. coli and helminth eggs in UASB: Polishing pond systems in Brazil. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 51, n. 12, p. 91–97, 2005. DOI: 10.2166/wst.2005.0434.
- VYSTAVNA, Y.; FRKOVA, Z.; CELLE-JEANTON, H.; DIADIN, D.; HUNEAU, F.; STEINMANN, M.;

- CRINI, N.; LOUP, C. Priority substances and emerging pollutants in urban rivers in Ukraine: Occurrence, fluxes and loading to transboundary European Union watersheds. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 637–638, p. 1358–1362, 2018. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.05.095.
- WAGNER, T.; SAHA, P.; BRUNING, H.; RIJNAARTS, H. Lowering the fresh water footprint of cooling towers: A treatment-train for the reuse of discharged water consisting of constructed wetlands, nanofiltration, electrochemical oxidation and reverse osmosis. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 364, p. 132667, 2022. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.132667.
- WANG, X. C.; CHEN, R.; ZHANG, Q. H.; LI, K. Optimized plan of centralized and decentralized wastewater reuse systems for housing development in the urban area of Xi'an, China. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 58, n. 5, p. 969–975, 2008. DOI: 10.2166/WST.2008.456.
- WANG, S.; WANG, J. Degradation of chloroaniline in chemical wastewater by ionizing radiation technology: Degradation mechanism and toxicity evaluation. **Chemosphere**, [s. l.], v. 287, p. 132365, 2022. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132365.
- WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 42, n. 3, p. 251–325, 2012. DOI: 10.1080/10643389.2010.507698.
- WANG, H.; ZHAN, J.; YAO, W.; WANG, B.; DENG, S.; HUANG, J.; YU, G.; WANG, Y. Comparison of pharmaceutical abatement in various water matrices by conventional ozonation, peroxone (O₃/H₂O₂), and an electro-peroxone process. **Water Research**, [s. l.], v. 130, p. 127–138, 2018. DOI: 10.1016/J.WATRES.2017.11.054.
- WANG, J.; ZHAO, S. qi; ZHANG, M. ya; HE, B. shu. Targeted eco-pharmacovigilance for ketoprofen in the environment: Need, strategy and challenge. **Chemosphere**, [s. l.], v. 194, p. 450–462, 2018. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.12.020.
- WARING, R. H.; HARRIS, R. M. Endocrine disrupters: A human risk?. **Molecular and Cellular Endocrinology**, [s. l.], v. 244, n. 1–2, p. 2–9, 2005. DOI: 10.1016/j.mce.2005.02.007.
- WILDERER, P. A.; SCHREFF, D. Decentralized and centralized wastewater management: A challenge for technology developers. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 1–8, 2000. DOI: 10.2166/WST.2000.0001.
- WILKINSON, J.; HOODA, P. S.; BARKER, J.; BARTON, S.; SWINDEN, J. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 231, p. 954–970, 2017. DOI: 10.1016/J.ENVPOL.2017.08.032.
- WU, M.; XIANG, J.; QUE, C.; CHEN, F.; XU, G. Occurrence and fate of psychiatric pharmaceuticals in the urban water system of Shanghai, China. **Chemosphere**, [s. l.], v. 138, p. 486–493, 2015. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.07.002.
- XIANG, L.; XIE, Z.; GUO, H.; SONG, J.; LI, D.; WANG, Y.; PAN, S.; LIN, S.; LI, Z.; HAN, J.; QIAO, W. Efficient removal of emerging contaminant sulfamethoxazole in water by ozone coupled with calcium peroxide: Mechanism and toxicity assessment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 283, n. May, p. 131156, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131156.
- XIAO, C.; LI, J.; ZHANG, G. Synthesis of stable burger-like α -Fe₂O₃ catalysts: Formation mechanism and excellent photo-Fenton catalytic performance. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 180, p. 550–559, 2018. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2018.01.127.

- XU, X.; ZHANG, L.; JIAN, Y.; XUE, Y.; GAO, Y.; PENG, M.; JIANG, S.; ZHANG, Q. Influence of wastewater treatment process on pollution characteristics and fate of microplastics. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 169, p. 112448, 2021. DOI: 10.1016/J.MARPOLBUL.2021.112448.
- YADAV, G.; SHANMUGAM, S.; SIVARAMAKRISHNAN, R.; KUMAR, D.; MATHIMANI, T.; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A.; RAJENDRAN, K. Mechanism and challenges behind algae as a wastewater treatment choice for bioenergy production and beyond. **Fuel**, [s. l.], v. 285, 2021. DOI: 10.1016/J.FUEL.2020.119093.
- YANG, L.; YAO, G.; HUANG, S. Enhanced degradation of atrazine in water by VUV/UV/Fe process: Role of the in situ generated H₂O₂. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 388, p. 124302, 2020. DOI: 10.1016/J.CEJ.2020.124302.
- YIN, L.; WANG, B.; YUAN, H.; DENG, S.; HUANG, J.; WANG, Y.; YU, G. Pay special attention to the transformation products of PPCPs in environment. **Emerging Contaminants**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 69–75, 2017. DOI: 10.1016/J.EMCON.2017.04.001.
- YU, H.; DAI, W.; QIAN, G.; GONG, X.; ZHOU, D.; LI, X.; ZHOU, X. The nox degradation performance of nano-tio₂ coating for asphalt pavement. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 10, n. 5, 2020. DOI: 10.3390/nano10050897.
- YU, P.; LOW, M. Y.; ZHOU, W. Design of experiments and regression modelling in food flavour and sensory analysis: A review. **Trends in Food Science & Technology**, [s. l.], v. 71, p. 202–215, 2018. DOI: 10.1016/J.TIFS.2017.11.013.
- ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; JÜRIG, H. Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 313–319, 1992. DOI: 10.1021/ES00026A011/ASSET/ES00026A011.FP.PNG_V03.
- ZHANG, Y.; ZHOU, M. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 362, p. 436–450, 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.035.
- ZIYLAN, A.; INCE, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 187, n. 1–3, p. 24–36, 2011. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2011.01.057.
- ZORITA, I.; ORTIZ-ZARRAGOITIA, M.; APRAIZ, I.; CANCIO, I.; ORBEA, A.; SOTO, M.; MARIGÓMEZ, I.; CAJARAVILLE, M. P. Assessment of biological effects of environmental pollution along the NW Mediterranean Sea using red mullets as sentinel organisms. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 153, n. 1, p. 157–168, 2008. DOI: 10.1016/J.ENVPOL.2007.07.028.
- ZUMALACARREGUI, J. A. G. Influência das Condições Hidrodinâmicas nos Processos de Conversão Aeróbia em Wetlands Construídos de Escoamento Vertical no Tratamento de Esgoto Doméstico Bruto. Tese (Doutorado). **Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2018**, [s. l.], 2018.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Descrição dos procedimentos realizados para análises físico-químicas dos efluentes

Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O método padrão para determinação da DQO utiliza dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) como agente oxidante (DE AQUINO *et al.*, 2006). A DQO foi determinada partindo-se de 2 mL de amostra, que foi transferida para frascos de reação (tipo Hach), aos quais foram adicionados 2 mL de solução de dicromato de potássio e 3,5 mL de ácido sulfúrico concentrado contendo o catalisador sulfato de prata ($5,5 \text{ gAg}_2\text{SO}_4/\text{kgH}_2\text{SO}_4$). Após a adição dos reagentes, os tubos de reação eram tampados e levados para a digestão, por duas horas, em termo-reator (Hach) mantido a 150°C . Após a digestão, as amostras foram resfriadas e tituladas com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1 M.

Análise de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A DBO é definida como a quantidade de oxigênio necessária para decompor uma determinada quantidade de matéria orgânica (HUNG *et al.*, 2017) O teste de DBO consiste em medir o oxigênio dissolvido (OD) antes e após uma incubação de 5 dias da amostra a 20°C para determinar a quantidade de oxigênio consumido bioquimicamente. A amostra de efluente e suas diluições são feitas com água de diluição padrão. Após o OD ser determinado antes e após o período de incubação de 5 dias, a DBO é calculada pela equação 24 abaixo:

$$DBO_{5,20} (\text{mg L}^{-1}) = 300 \cdot (\text{OD}_1 - \text{OD}_2) / V, \quad \text{Equação 24}$$

Em que:

OD_1 = OD da amostra diluída imediatamente após o preparo da amostra, mg L^{-1}

OD_2 = OD da amostra diluída após 5 dias de incubação a 20°C , mg L^{-1}

V = Volume da amostra adicionada ao frasco de 300mL, mL

Análise da Turbidez

A turbidez é um dos principais parâmetros de qualidade da água no monitoramento ambiental, tratamento de água ou operação de processos industriais (TOMPERI *et al.*, 2022). A turbidez foi medida através de turbidímetro digital (Marca: AKSO modelo: TU430)

Reagentes utilizados nos experimentos

Cetoprofeno (CET) e Diclofenaco (DCF) (sólido, 99,9%; Sigma-Aldrich). $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (>99%; Synth), H_2O_2 (30% ; Sigma Aldrich), H_2SO_4 (95-98%; Synth), NaOH (>99%; Synth). Acetonitrila (grau LC-MS; J.T.Baker), Metanol (grau LC-MS; Panreac), Ácido fórmico (98-100 %; Synth), KI P.A. (sólido; Synth), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ P.A. (sólido; 100%; Synth), Sulfato de Prata P.A. (sólido, Synth), Sulfato Ferroso Amoniacal hexa hidratado P.A. (sólido; Synth) Sulfato de Ferro (ICO) P.A. (sólido, Synth), Citrato de Sódio dihidratado P.A. (sólido, NEON).

Apêndice B - Análise de Custos dos processos utilizados para o tratamento dos efluentes

Existem muitas variáveis a serem consideradas para um estudo de custo, sendo o custo operacional uma das avaliações mais comuns para comparação de custos de tecnologias. Embora o cálculo dos custos operacionais leve em consideração o custo de pessoal, manutenção, energia elétrica, materiais e serviços, neste trabalho, o estudo de custos foi baseado apenas no tratamento do efluente, através dos processos realizados. Portanto, foi considerado apenas o consumo de energia elétrica e insumos químicos utilizados em cada sistema, da mesma forma que SILVA e colaboradores (2021) calcularam no seu artigo publicado recentemente. É importante destacar que os valores apresentados foram obtidos através de cotações atualizadas dos valores dos produtos químicos e da tarifa de energia elétrica, referentes ao mês de novembro de 2022.

Para o sistema UV foi considerado o consumo elétrico das lâmpadas e da bomba utilizada para recirculação do efluente. Enquanto no UV/ H_2O_2 , além do consumo elétrico, o custo da adição de H_2O_2 também foi considerado. No caso do processo Fenton, além do custo dos reagentes químicos H_2O_2 , FeSO_4 , H_2SO_4 e NaOH, foi considerado o custo da bomba de recirculação do reator. Enquanto que para o processo foto-Fenton, além dos valores considerados no processo Fenton, foi incluído o valor de consumo elétrico das lâmpadas. Para os processos com ozônio (O_3) foi considerado o consumo elétrico do gerador de ozônio e do cilindro de O_2 . Enquanto que no processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, o custo do H_2O_2 foi incluído.

Para os processos combinados WC+POA, foi considerado o consumo elétrico da bomba que envia efluente para o WCVF além dos reagentes químicos FeSO_4 , H_2O_2 , H_2SO_4 e NaOH,

no processo WC+FFS3. Para o processo WC+FFF6, além do consumo elétrico da bomba, foi considerado os valores dos reagentes $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Citrato de Sódio e H_2O_2 . Não foi considerado o valor do consumo energético da bomba de recirculação porque o reator solar pode funcionar através de placas solares, sem necessidade de eletricidade. Os resultados são apresentados na tabela A1, considerando o consumo para tratar 1 m^3 de efluente.

Tabela A1. Estimativas de custos elétrico e químico para os tratamentos

Tratamento	Custo elétrico (R\$/m ³)		Custo insumos (R\$/m ³)	Custo total (R\$/m ³)	
	30 minutos	120 minutos		30 minutos	120 minutos
UV	52,25	209,00	-	52,25	209,00
UV/H ₂ O ₂	52,25	209,00	0,86	53,12	209,90
Fenton	10,35	41,40	12,35	22,70	53,75
foto-Fenton	52,25	209,00	12,35	64,60	221,40
O ₃	363,06	-	-	363,06	-
O ₃ /H ₂ O ₂	363,06	-	3,05	366,11	-
WC + FFS3	-	0,29	11,75	-	12,04
WC + FFS6	-	0,29	8,97	-	9,26

Tarifa de energia elétrica em Campo Grande-MS, Brasil, novembro de 2022:R\$1,0349/kWh.

Tabela A2. Valores dos insumos*

Reagentes	Quantidade utilizada nos processos (g/m ³)	Valores cotados em novembro/2022 em R\$
H ₂ O ₂ (processos em bancada)	33,00	29,00
FeSO ₄ (Fenton e foto-Fenton em bancada)	41,00	88,00
H ₂ O ₂ (WC+FFS3)	66,70	29,00
H ₂ O ₂ (WC+FFS6)	100,00	29,00

FeSO ₄ (WC+FFS3)	24,50	88,00
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (WC+FFS6)	32,20	120,00
Citrato de Sódio	124,80	20,00
Ácido Sulfúrico	98,00	85,00
Hidróxido de Sódio (1kg)	40,00	20,00

* Cotação realizada em outubro e novembro de 2022.

Tabela A3. Potência e tarifas utilizadas nos cálculos.*

Materiais	Potência	Custos em R\$/m³
Bomba de recirculação (processos em bancada)	20 W	30 min = 10,35 120 min = 41,40
Bomba periférica (processos WC+POA)	0,37 kW	120 min = 0,29
Lâmpadas de Luz Negra	81 W	30 min = 41,90 120 min = 167,65

*Tarifa de energia elétrica em Campo Grande-MS, Brasil, novembro de 2022:R\$1,0349/kWh.

Os processos combinados WC+FFS3 e WC+FFS6 se apresentaram mais vantajosos em relação aos custos de tratamento comparando com os processos em escala de bancada. O custo elétrico fez muita diferença nos custos totais. Foi determinante a característica da bomba utilizada, que para enviar 1 m³ de efluente ao *wetland*, precisava de apenas 45 minutos. A diferença de custo entre os processos WC+FFS3 e WC+FFS6 foi devido aos insumos, lembrando que neste processo não foi considerado os reagentes para a correção do pH, pois o efluente do *wetland* já se encontrava com pH muito próximo de 6,0, o que diminuiu o custo final do tratamento.

Para os processos realizados em escala de laboratório, o processo foto-Fenton se mostrou adequado para a alta remoção de matéria orgânica e degradação dos fármacos, mas o consumo de energia elétrica envolvido foi consideravelmente diferente. Os processos que utilizaram luz artificial (luz negra) tiveram um custo elétrico maior, representando a maior parte do custo total.

É importante destacar que esta parte do estudo foi realizada em condições de escala de laboratório, com os equipamentos que estavam disponíveis. Além disso, esta avaliação de custo foi realizada apenas para fins de comparação entre os processos realizados neste estudo. Para

estimar o custo real de um tratamento, outros custos como os relacionados à instalação, operação e manutenção devem ser levados em consideração.

Apêndice C - Descrição dos Cálculos de Custos:

Custos do Processo UV

a) Consumo das Lâmpadas de LUZ NEGRA:

Para 30 minutos de tratamento:

$$(0,081 \text{ kW} \times 30 \text{ min} / 60 \text{ min}) = 0,0405 \text{ kWh} \times (1,0349 \text{ reais}) \times (1000) = \text{R\$}41,90 \text{ m}^{-3}$$

Para 120 minutos de tratamento:

$$(0,081 \text{ kW} \times 120 \text{ min} / 60 \text{ min}) = 0,162 \text{ kW} \times (1,0349 \text{ reais}) \times (1000) = \text{R\$}167,65 \text{ m}^{-3}$$

b) Consumo da Bomba de recirculação:

Para 30 minutos de tratamento:

$$(0,02 \text{ kW} \times 30 \text{ min} / 60 \text{ min}) = 0,01 \text{ kW} \times (1,0349 \text{ reais}) \times (1000) = \text{R\$}10,35 \text{ m}^{-3}$$

Para 120 minutos de tratamento:

$$(0,02 \text{ kW} \times 120 \text{ min} / 60 \text{ min}) = 0,04 \text{ kW} \times (1,0349 \text{ reais}) \times (1000) = \text{R\$}41,40 \text{ m}^{-3}$$

Custo total do processo:

$$30 \text{ minutos: } 41,90 + 10,35 = \text{R\$}52,25 \text{ m}^{-3}$$

$$120 \text{ minutos: } 167,65 + 41,40 = \text{R\$}209,05 \text{ m}^{-3}$$

Custos do Processo UV/H₂O₂

a) Consumo elétrico das Lâmpadas de LUZ NEGRA:

Para 30 minutos de tratamento:

$$(0,081 \text{ kW} \times 30 \text{ min} / 60 \text{ min}) = 0,0405 \text{ kW} \times (1,0349 \text{ reais}) \times (1000) = \text{R\$}41,91 \text{ reais m}^{-3}$$

Para 120 minutos de tratamento:

$$(0,081 \text{ kW} \times 120 \text{ min} / 60 \text{ min}) = 0,162 \text{ kW} \times (1,0349 \text{ reais}) \times (1000) = \text{R\$}167,65 \text{ m}^{-3}$$

b) Consumo elétrico da Bomba de recirculação:

Para 30 minutos de tratamento:

$$(0,02\text{kW} \times 30 \text{ min}/60 \text{ min}) = 0,01\text{kW} \times (1,0349 \text{ reais}) \times (1000) = \text{R\$}10,35 \text{ m}^{-3}$$

Para 120 minutos de tratamento:

$$(0,02\text{kW} \times 120 \text{ min}/60 \text{ min}) = 0,04\text{kW} \times (1,0349 \text{ reais}) \times (1000) = \text{R\$} 41,40 \text{ m}^{-3}$$

c) Consumo de Insumos: H_2O_2

Quantidade utilizada: $33,00 \text{ g m}^{-3}$

Densidade: $1,11\text{g cm}^{-3}$

Valor do reagente: 29,00 reais (1 Kg)

$$\text{Custo: } ((29,00 \text{ reais} \times 33 \text{ g})/1110\text{g}) = \text{R\$} 0,86 \text{ m}^{-3}$$

Custo total do processo:

$$30 \text{ minutos: } 41,91 + 10,35 + 0,86 = \text{R\$} 53,12$$

$$120 \text{ minutos: } 167,65 + 41,40 + 0,86 = \text{R\$} 209,90$$

Custos do Processo Fenton

a) Consumo elétrico da Bomba de recirculação:

Para 30 minutos de tratamento:

$$(0,02\text{kW} \times 30 \text{ min}/60 \text{ min}) = 0,01\text{kW} \times (1,0349 \text{ reais}) \times (1000) = \text{R\$} 10,35 \text{ m}^{-3}$$

Para 120 minutos de tratamento:

$$(0,02\text{kW} \times 120 \text{ min}/60 \text{ min}) = 0,04\text{kW} \times (1,0349 \text{ reais}) \times (1000) = \text{R\$} 41,40 \text{ m}^{-3}$$

b) Consumo de Insumos:

H_2O_2

Quantidade utilizada: 33 g

Densidade: $1,11\text{g cm}^{-3}$

Valor do reagente: 29,00 reais (1 Kg)

$$\text{Custo: } ((29,00 \text{ reais} \times 33,00 \text{ g})/1110\text{g}) = \text{R\$} 0,86 \text{ m}^{-3}.$$

FeSO_4

Quantidade utilizada: 41,00g

Valor do reagente: R\$ 88,00

$$\text{Custo: } (88 \text{ reais} \times 41,00\text{g})/1000\text{g}) = \text{R\$} 3,61 \text{ m}^{-3}.$$

H₂SO₄

Quantidade utilizada: 98,00g m⁻³

Valor do reagente: R\$ 85,00

Densidade: 1,18 g cm⁻³

Custo: (85 reais x 98,00g)/1180g = R\$ 7,06 m⁻³

NaOH

Quantidade utilizada: 40,00g m⁻³

Valor do reagente: R\$ 20,00

Custo: (20 reais x 40,00g)/1000g = R\$ 0,80 m⁻³

Custo total do processo Fenton:

30 minutos: 10,35 + 0,96 + 3,61 + 7,06 + 0,80 = 22,80 reais m⁻³.

120 minutos: 41,40 + 12,43 = 53,83

Custos do Processo foto-Fenton

Todos os cálculos do processo Fenton + consumo das lâmpadas

Em 30 minutos: 22,80 + 41,80 = R\$ 64,60 m⁻³

Em 120 minutos: 53,83 + 167,65 = R\$ 221,40 m⁻³

Custos dos Processos O₃ e O₃/H₂O₂

O₂:

Quantidade utilizada: 0,06 m³

Valor do reagente: R\$ 140,00 (cilindro de 10 m³)

Custo: (140 x 0,06)/10 = R\$ 0,84 m⁻³

Ozonizador (0,7 kW):

Quantidade utilizada: 0,35 kWh

Valor da tarifa elétrica: R\$ 1,0349

Custo: (0,35 x 1,0349)x1000 = R\$ 362,22 m⁻³

H₂O₂ 30% (v/v)

Quantidade utilizada: 116,7g m⁻³

Valor do reagente: R\$ 29,00 (1L)

Densidade: 1,11 g cm⁻³

Custo: $(29 \times 116,7)/1110 = \text{R\$ } 3,05 \text{ m}^{-3}$

Custo processo O₃: $0,84 + 362,22 = 363,06$

Custo processo O₃/H₂O₂: $0,84 + 362,22 + 3,05 = 366,11$

Processos combinados WC+FFS3 e WC+FFS6

a) Consumo da Bomba periférica (alimentação do wetland):

Obs: a bomba está programada para ligar de 2 em 2 horas, permanecendo ligada por 9 minutos, enviando um total de 200 L de efluente, a cada batelada (pulso de alimentação). Faz esse processo 10 vezes ao dia. Portanto, por dia envia um total de 2000L (2m³) e permanecendo ligada por 90 minutos no total.

Assim,

$(0,37\text{kW} \times 45 \text{ min}/60 \text{ min}) = 0,28\text{kW} \times (1,0349 \text{ reais}) = \text{R\$ } 0,29 \text{ m}^{-3}$

FeSO₄

Quantidade utilizada: 24,47g

Valor do reagente: R\$ 88,00

Custo: $(88 \text{ reais} \times 24,47,00\text{g})/1000\text{g} = \text{R\$ } 2,15 \text{ m}^{-3}$.

H₂O₂ (30% (v/v))

Quantidade utilizada: 66,70 g m⁻³ (WC+FFS3)

Densidade: 1,11g cm⁻³

Valor do reagente: 29,00 reais (1 Kg)

Custo: $((29,00 \text{ reais} \times 66,70 \text{ g})/1110\text{g}) = \text{R\$ } 1,74 \text{ m}^{-3}$.

Quantidade utilizada: 100,00 g m⁻³ (WC+FFS6)

Densidade: 1,11g cm⁻³

Valor do reagente: 29,00 reais (1 Kg)

Custo: $((29,00 \text{ reais} \times 100 \text{ g})/1110\text{g}) = \text{R\$ } 2,61 \text{ m}^{-3}$.

NaOH

Quantidade utilizada: $40,00 \text{ g m}^{-3}$

Valor do reagente: R\$ 20,00

Custo: $(20 \text{ reais} \times 40,00\text{g})/1000\text{g}) = \text{R\$ } 0,80 \text{ m}^{-3}$

H₂SO₄

Quantidade utilizada: $98,00 \text{ g m}^{-3}$

Valor do reagente: R\$ 85,00

Densidade: $1,18 \text{ g cm}^{-3}$

Custo: $(85 \text{ reais} \times 98,00\text{g})/1180\text{g}) = \text{R\$ } 7,06 \text{ m}^{-3}$

Citrato de sódio

Quantidade utilizada: $124,80 \text{ g m}^{-3}$

Valor do reagente: R\$ 20,00

Custo: $(20 \text{ reais} \times 124,80\text{g})/1000\text{g}) = \text{R\$ } 2,50 \text{ m}^{-3}$

Fe₂(SO₄)₃

Quantidade utilizada: $32,2 \text{ g m}^{-3}$

Valor do reagente: R\$ 120,00

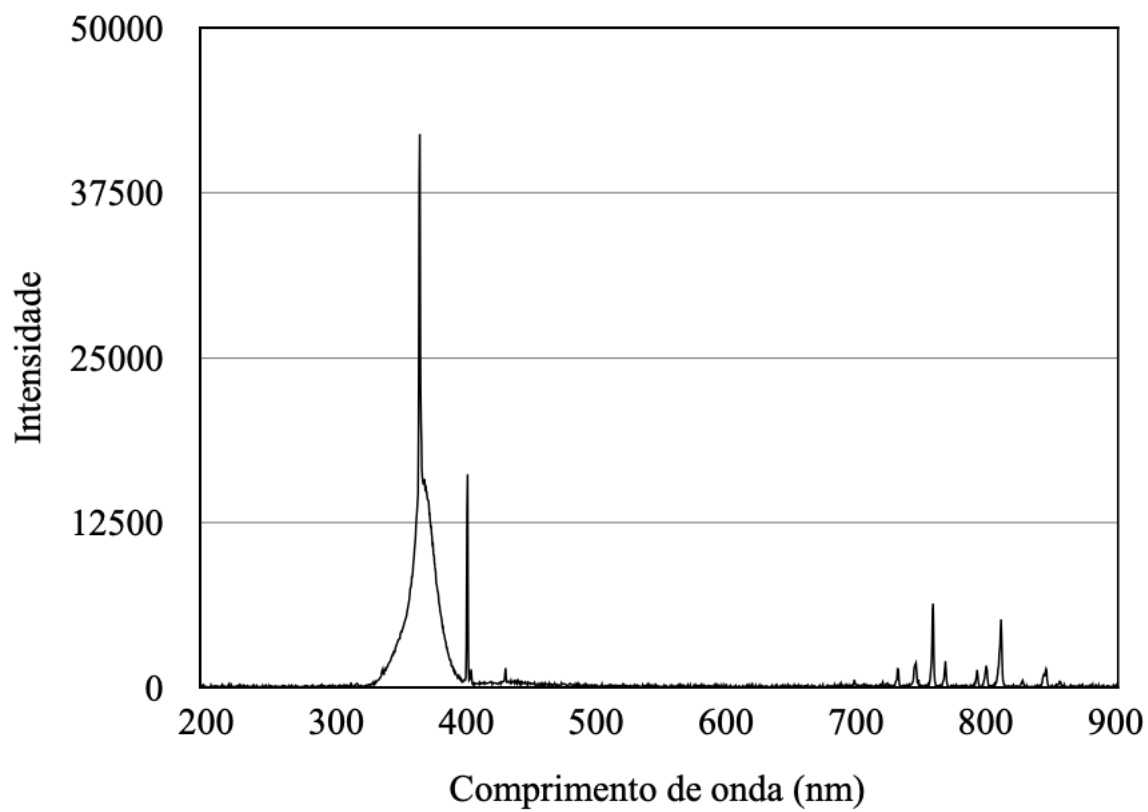
Custo: $(120 \text{ reais} \times 32,20\text{g})/1000\text{g}) = \text{R\$ } 3,86 \text{ m}^{-3}$

Custo processo combinado WC+FFS3: $2,15 + 1,74 + 0,80 + 7,06 + 0,29 = \text{R\$ } 12,04 \text{ m}^{-3}$

Custo processo combinado WC+FFS6: $3,86 + 2,50 + 2,61 + 0,29 = \text{R\$ } 9,26 \text{ m}^{-3}$

ANEXOS

ANEXO A - Espectro de emissão da lâmpada de Luz Negra



ANEXO B - PUBLICAÇÕES

Trabalhos aceitos para apresentação oral na V Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies – CIPOA, realizado em Cuzco, Peru, em novembro de 2022.

1) **P.S. CAVALHERI**, A.A. SILVA, B.S. MACHADO, F.J.C. MAGALHÃES FILHO, J. CRISTALE, R.P. CAVALCANTE, R.F. DANTAS, A. MACHULEK JR. Removal of ketoprofen from sewage using Constructed Wetland and Solar photo-Fenton combined system. Cuzco, Peru (2022).

2) **P.S. CAVALHERI**, R.P. CAVALCANTE, R.F. DANTAS, A. MACHULEK JR. Removal of ketoprofen and diclofenac in sewage treatment plant effluent by photo-fenton process . Cuzco, Peru (2022).

Trabalhos apresentados e publicados em anais de Congressos

1) VIEIRA, A. O. ; SANTOS, V. B. ; MACHADO, B. S. ; **CAVALHERI, P.S.** ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. . Remoção do Surfactante Linear Alquilbenzeno Sulfonato (LAS) em *wetlands* construídos de fluxo vertical. In: V Conferencia Panamericana de Sistemas de Humedales para el Manejo, Tratamiento y el Mejoramiento de la Calidad del Agua, 2021, Florianópolis. Proceedings of the V Conferencia Panamericana de Sistemas de Humedales para el Manejo, Tratamiento y el Mejoramiento de la Calidad del Agua. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2021. p. 189-192.

2) ATALLA, A. ; OLIVEIRA, M. ; SANTOS, V. B. ; **CAVALHERI, P.S.** ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. . *Wetlands* Construídos de Fluxo Vertical na remoção de poluentes, patógenos e contaminantes emergentes. In: IV SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE WETLANDS CONSTRUÍDOS, 2019, Belo Horizonte. Anais do IV Simpósio Brasileiro sobre Wetlands Construídos, Belo Horizonte, UFMG, 2019.

3) SANTOS, V. B. ; MAZUCATO, V. S. H. ; VIEIRA, A. O. ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. ; **CAVALHERI, P.S.** . Início de operação em *wetland* construído de fluxo vertical com fundo parcialmente saturado no co-tratamento de esgoto doméstico e lixiviado. In: 2o SEMINÁRIO SOBRE TRATAMENTO DE ESGOTO, 2019, Fortaleza-CE.

4) VIEIRA, A. O. ; SANTOS, V. B. ; MAZUCATO, V. S. H. ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. ; CAVALHERI, P.S. Remoção de surfactantes em wetlands construídos de fluxo vertical. In: 4º Simpósio Brasileiro sobre *Wetlands* Construídos, 2019, Belo Horizonte. 4º Simpósio Brasileiro sobre Wetlands Construídos, 2019. p. 356-363.

5) ATALLA, A. ; OLIVEIRA, M. ; CAVALHERI, P.S. ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. . Can earthworms increase wastewater treatment in constructed *wetlands*?. In: IV Conferencia Panamericana de sistemas de humedales para el tratamiento y mejoramiento de la calidad del agua, 2018, LIMA. v. 1. p. 1-2.

6) DINIZ, B. S. ; MACHADO, B. S. ; OLIVEIRA, M. ; CAVALHERI, P.S. ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. . Performance of constructed *wetlands* with phosphorus adsorption and application of different hydraulic rates. In: IV Conferencia Panamericana de sistemas de humedales para el tratamiento y mejoramiento de la calidad del agua, 2018, Lima.

7) SANTOS, V. B. ; CAVALHERI, P.S. ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. . Pathogen removal evaluation of a SODIS as post-treatment of a vertical flow constructed *wetland*.. In: IV Conferencia Panamericana de sistemas de humedales para el tratamiento y mejoramiento de la calidad del agua, 2018, Lima.

Artigos publicados em revistas científicas

1) FAUSTINO, EMERSON ; DA SILVA, THALITA FERREIRA ; CUNHA, REBECA FABBRO ; GUELFY, DIEGO ROBERTO VIEIRA ; CAVALHERI, PRISCILA SABIONI ; DE OLIVEIRA, SILVIO CÉSAR ; CAIRES, ANDERSON RODRIGUES LIMA ; CASAGRANDE, GLEISON ANTONIO ; CAVALCANTE, RODRIGO PEREIRA ; JUNIOR, AMILCAR MACHULEK . Synthesis and Characterization of N and Fe-Doped TiO₂ Nanoparticles for 2,4-Dimethylaniline Mineralization. *Nanomaterials*, v. 12, p. 2538, 2022.

2) SANTOS, N. S. ; MARQUIZA, L. F. ; CALHEIROS, C. S. C. ; CAVALHERI, P.S. ; MACHADO, B. S. ; CAVAZZANA, GUILHERME HENRIQUE ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. . Diclofenac Toxicity Abatement in Wastewater with Solar Disinfection: A Study in the Rural Area of Brazil's Central - West Region. *Water*, v. 13, p. 1-17, 2021.

3) DOS SANTOS, VINICIUS BISPO ; PAULO, PAULA LOUREIRO ; **CAVALHERI, PRISCILA SABIONI** ; LIMA, PRISCILA DE MORAIS ; MAGALHAES FILHO, FERNANDO JORGE CORREA . AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DE RISCO MICROBIOLÓGICO À SAÚDE HUMANA ASSOCIADO AO REÚSO DE ESGOTO DOMÉSTICO TRATADO POR SOLUÇÕES BASEADAS NA NATUREZA. REVISTA ELETRÔNICA DE GESTÃO E TECNOLOGIAS AMBIENTAIS, v. 9, p. 105-110, 2021.

4) DE OLIVEIRA, MILINA ; FRIHLING, BRENO EMANUEL FARIAS ; VELASQUES, JANNAINA ; FILHO, FERNANDO JORGE CORRÊA MAGALHÃES ; **CAVALHERI, PRISCILA SABIONI** ; MIGLIOLO, LUDOVICO . Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: Occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT, v. 705, p. 135568, 2020.

5) MAZUCATO, V. S. H. ; SANTOS, V. B. ; **CAVALHERI, P.S.** ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. . Comportamento da matéria orgânica carbonácea e contaminantes orgânicos emergentes em wetlands construídos de fluxo vertical e fundo saturado. BRAZILIAN JOURNAL OF DEVELOPMENT, v. 6, p. 56506-56520, 2020.

6) SANTOS, V. B. ; MACHADO, B. S. ; ATALLA, A. ; **CAVALHERI, P.S.** ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. . Microbiological evaluation of constructed wetlands and solar disinfection in wastewater treatment and reuse. JOURNAL OF WATER AND HEALTH, v. 18, p. 1146-1153, 2020.

7) OLIVEIRA, M.; **CAVALHERI, P.S.**; MAGALHAES FILHO, F. J. C.; MIGLIOLO, L. ; ATALLA, A. ; FRIHLING, B. E. F. . 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.

8) PEREIRA, M. A. ; **CAVALHERI, P.S.** ; CONSTANTINO, M. ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. . A multivariate statistical approach to the integration of different land-uses, seasons, and water quality as water resources management tool. ENVIRONMENTAL MONITORING AND ASSESSMENT, v. 191, p. 539, 2019.

9) ATALLA, ALEXANDRE ; PELISSARI, CATIANE ; DE OLIVEIRA, MILINA ; DE SOUZA PEREIRA, MARIANA ANTONIO ; **CAVALHERI, PRISCILA SABIONI** ; SEZERINO, PABLO H. ; CORREA MAGALHÃES FILHO, FERNANDO JORGE . Influence of earthworm presence and hydraulic loading rate on the performance of vertical flow constructed wetlands. *Environmental Technology*, v. 1, p. 1-24, 2019.

10) GOEHR, ANA PAULA LAZARIN DE ; BARROS, SHARON ANNE NOGUEIRA ; **CAVALHERI, PRISCILA SABIONI** ; CAVAZZANA, GUILHERME HENRIQUE ; PAIVA, LUIZ ANTÔNIO . Avaliação da influência da suinocultura na qualidade da água subterrânea - São Gabriel do Oeste - MS. *ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*, v. 32, p. 346-353, 2018.

Capítulos de livros publicados

1) **CAVALHERI, P.S.** ; MELLO, M. A. ; PEREIRA, A. L. ; MARQUES, T. R. ; MORAES, T. N. ; CAVAZZANA, G. H. ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. . Chapter 16 - Ecotoxicity evaluation of diclofenac potassium in vertical flow constructed wetlands as posttreatment of septic tank effluent. In: Alexandros Stefanakis and Ioannis Nikolaou. (Org.). Ecotoxicity evaluation of diclofenac potassium in vertical flow constructed wetlands as posttreatment of septic tank effluent. *1aed.AmsteDRam: Elsevier - Circular Economy and Sustainability*, 2022, v. 2, p. 271-282.

2) MORAES, T. N. ; GUILHERME, D. O. ; **CAVALHERI, P.S.** ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. . Chapter 8 - Recovery of nutritional resources of urban sewage sludge in lettuce production. In: Alexandros Stefanakis and Ioannis Nikolaou. (Org.). Chapter 8 - Recovery of nutritional resources of urban sewage sludge in lettuce production. *1aed.AmsteDRam: Elsevier - Circular Economy and Sustainability*, 2022, v. 2, p. 113-127.

3) MAGALHAES FILHO, F. J. C. ; **CAVALHERI, P.S.** ; CARVALHO, W. S. ; FORMAGINI, E. L. ; AMORIM JUNIOR, S. S. . Impactos dos rejeitos na qualidade da água e seus efeitos na saúde do ecossistema: uma revisão do desastre de Brumadinho, MG, Brasil .. In: Maria Geralda de Miranda Reis Friede; Patricia Maria Dusek; Denise Moraes do Nascimento Vieira; Kátia Eliane Santos Avelar. (Org.). Impactos dos rejeitos na qualidade da água e seus efeitos na saúde do ecossistema: uma revisão do desastre de Brumadinho, MG, Brasil .. *1ed.Rio de Janeiro: Letra Capital*, 2021, v. 1, p. 176-191.

4) BEZERRA, A. R. ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. ; **CAVALHERI, P.S.** . Industrial effluent treatment for screen printing. In: Alan Mario Zuffo. (Org.). Engenharia sanitária e ambiental [recurso eletrônico]: tecnologias para a sustentabilidade 3. 1ed.Ponta Grossa: Editora Atena, 2019, v. 3, p. 188-203.

5) FERNANDES, K. S. ; MACHADO, B. S. ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. ; **CAVALHERI, P.S.** ; GUILHERME, D. O. . Utilização de água residuária para cultivo protegido de tomateiro do tipo cereja. In: Adriane Theodoro Santos Alfaro;Daiane Garabeli Trojan. (Org.). Agronomia: Elo da cadeia produtiva. 1ed.Ponta Grossa: Atena, 2018, v. 2, p. 267-276.

Textos em jornais de notícias/revistas

6) **CAVALHERI, P.S.**; MACHADO, B. S. ; MAGALHAES FILHO, FERNANDO JORGE CORREA ; CAVALCANTE, RODRIGO PEREIRA ; MACHULEK JUNIOR, AMILCAR . *Wetlands* construídos combinado com foto-fenton solar para remoção do anti-inflamatório cetoprofeno de efluentes domésticos. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - ABES MS, Mato Grosso do Sul, p. 28, 05 ago. 2022.

7) **CAVALHERI, P.S.**; MACHADO, B. S. ; MAGALHAES FILHO, FERNANDO JORGE CORREA ; CAVALCANTE, RODRIGO PEREIRA ; MACHULEK JUNIOR, AMILCAR Degradação de contaminantes emergentes em efluente de estação de tratamento de esgoto por processo foto-fenton. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - ABES MS, Mato Grosso do Sul, p. 29 - 29, 05 ago. 2022.

8) MACHADO, B. S. ; MARTINS, D. K. C. ; BRITO, N. O. ; VIEIRA, A. O. ; **CAVALHERI, P.S.** ; MAGALHAES FILHO, F. J. C. . Pós-Tratamento de Wetlands Construídos por processos oxidativos avançados (UV e UV/H₂O₂). BOLETIM WETLANDS BRASIL, BRASIL, p. 22 - 22, 05 abr. 2022.

9) MIGUEL, E. S. C. ; **CAVALHERI, P.S.** ; MAGALHAES FILHO, FERNANDO JORGE CORREA . Pós-Tratamento de Wetlands Construídos por processos oxidativos avançados (UV e UV/H₂O₂). BOLETIM WETLANDS BRASIL, BRASIL, p. 27 - 27, 01 abr. 2022.

10) MACHADO, B. S. ; BRITO, N. O. ; VIEIRA, A. O. ; MARTINS, D. K. C. ; CAVALHERI, P.S. ; MAGALHAES FILHO, FERNANDO JORGE CORREA .
Performance de um wetland construído de fluxo vertical com fundo parcialmente saturado no tratamento combinado de esgoto+lixiviado. BOLETIM WETLANDS BRASIL, BRASIL, p. 23 - 23, 05 ago. 2021.