

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS – EESC**

MATHEUS PANICHI CAMPOS

**DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO OFLOXACINA UTILIZANDO
ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA (EDG) EM REATOR
ELETROQUÍMICO DE FLUXO**

SÃO CARLOS (SP)

2020

MATHEUS PANICHI CAMPOS

**DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO OFLOXACINA UTILIZANDO ELETRODOS DE
DIFUSÃO GASOSA (EDG) EM REATOR ELETROQUÍMICOS DE FLUXO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola de Engenharia
de São Carlos para obtenção do título
de Engenheiro Ambiental

Orientador

Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

SÃO CARLOS (SP)

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

P198d PANICHI CAMPOS, MATHEUS
DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO OFLOXACINA UTILIZANDO
ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA (EDG) EM REATOR
ELETROQUÍMICO DE FLUXO / MATHEUS PANICHI CAMPOS;
orientador MARCOS ROBERTO DE VASCONCELOS LANZA . São
Carlos, 2020.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2020.

1. OFLOXACINA . 2. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO .
3. ELETRODO DE DIFUSÃO GASOSA . 4. DEGRADAÇÃO
ELETROQUÍMICA EM REATOR. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Matheus Panichi Campos**

Data da Defesa: 24/11/2020

Comissão Julgadora:

Resultado:

Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza (Orientador(a))

Aprovado

Marcelo Zaiat

Aprovado

Alysson Stefan Martins

Aprovado



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

Dedico este trabalho aos meus pais,
Maria Nereida Panichi e Aguinaldo Campos
Junior, e a todos familiares e amigos que
me acompanharam nesta trajetória árdua e
recompensante.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao professor Marcos Lanza que, em 2016, me deu a oportunidade de conhecer o laboratório do Grupo de Processos Eletroquímicos Ambientais (GPEA), iniciando minha trajetória de duas iniciações científicas e um trabalho de conclusão de curso na área de eletroquímica ambiental. Além disso, agradeço todas suas orientações, conselhos e correções que me engradeceram para que hoje eu tenha uma visão ampla como Engenheiro Ambiental.

Agradeço aos colegas pesquisadores do GPEA pela assistência, especialmente ao Paulo Jorge Marques Cordeiro Junior e Matheus Schiavon Kronka, que estiveram presentes ao longo da minha trajetória no GPEA, me ensinaram e ajudaram em diversos momentos das iniciações científicas, com momentos de aprendizado e de comportamento no laboratório, influenciando na minha vida no mercado de trabalho.

Agradeço aos meus pais, Maria Nereida Panichi e Aguinaldo Campos Júnior, pelo suporte financeiro e emocional durante essa trajetória, e pelo papel fundamental na minha história, auxiliando nas minhas escolhas para chegar até este momento.

Agradeço aos meus amigos de graduação que foram essenciais para que eu me tornasse quem eu sou e que, com risadas e momentos de amizade, fizeram o curso de Engenharia Ambiental mais leve. Agradeço ao meu amigo Vinícius Sayão pelo suporte e colaboração, com preciosos conselhos.

Agradeço à Universidade de São Paulo, ao Instituto de Química de São Carlos que me possibilitou realizar minhas pesquisas bases para o trabalho de conclusão de curso, à Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) e o Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS), pelos ensinamentos dentro de sala. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas duas bolsas PIBIC concedidas (processos 704/2017 e 146/2016) para o desenvolvimento deste trabalho, além da Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo (FAPESP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

“A grande finalidade do conhecimento não é conhecer, é agir”

Thomas Henry Huxley

RESUMO

CAMPOS, Matheus Panichi. **Degradação do antibiótico ofloxacina utilizando Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG) em reator eletroquímico de fluxo.** 2020. 135f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Curso de Engenharia Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Os recursos hídricos são fundamentais para um largo espectro de atividades humanas, dessa forma os temas de reuso, minimização de impactos e tratamento posterior dos efluentes se tornam cada vez mais relevantes. Os antibióticos quando não são metabolizados em totalidade pelo corpo humano entram em contato com os corpos hídricos, mesmo após tratamento por métodos clássicos biológicos e físico-químicos de efluentes residuários, provenientes de esgotos domésticos e industriais. Os Processo Oxidativos Avançados Eletroquímicos (POAE) despontam como alternativa para tratamento de antibióticos remanescentes. O radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) resultante da reação de quebra do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um agente oxidante forte e não seletivo, capaz de reagir com grupos orgânicos produzindo CO_2 e H_2O como produto da reação. A produção eletroquímica *in situ* de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), pode ser realizada a partir da reação de redução de oxigênio (RRO) envolvendo dois elétrons utilizando Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG), podendo ser potencializada quando acoplada a processos Fenton e fotólise direta. O presente estudo teve como objetivo a degradação do princípio ativo ofloxacina, presente em antibióticos, em reator eletroquímico de fluxo em batelada, volume de 2L, via diferentes sistemas POA em EDGs. Foi utilizado um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para avaliação do decaimento da concentração de ofloxacina (80 mg/L). Foram avaliados também o teor de carbono orgânico total (TOC) e a espectroscopia UV-VIS. A densidade de corrente que se mostrou mais eficiente na geração de peróxido de hidrogênio para a degradação foi a de 50 mA.cm^{-2} , equivalente a $-1,0 \text{ A}$ de corrente. Entre os processos de degradação, oxidação anódica (OA), H_2O_2 , UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}^{+2}$ (Fenton) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{+2}$ (Foto-Fenton), o processo Foto-Fenton apresentou o melhor resultado de eficiência de remoção de ofloxacina em relação aos outros processos com degradação completa do fármaco em 30 minutos de experimento e 80% de remoção de TOC. Em seguida os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e Fenton apresentaram as melhores eficiências de degradação, com remoção total de ofloxacina em 90 minutos e 40,5% e 18% de mineralização respectivamente. Os sistemas OA, H_2O_2 , UV apresentaram resultados inferiores, aferindo 8,3%, 11,7% e 19,1% de degradação do fármaco ao final dos 120 minutos do experimento, com remoção do TOC de 3,6%, 13,1 e 8,3% respectivamente. O experimento Foto-Fenton com duração prolongada (360 minutos), obteve resultados superiores, com total remoção do fármaco e mineralização de 90%. Sendo assim, pode-se afirmar que os processos Foto-Fenton, Fenton e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ obtiveram resultados eficientes e satisfatórios na degradação da ofloxacina. Por fim, conclui-se que o antibiótico ofloxacina foi totalmente degradado por POA via EDG utilizando Foto-Fenton, Fenton e H_2O_2 .

Palavras chaves: ofloxacina, degradação eletroquímica em reator de fluxo, processo oxidativo avançado, Eletrodos de Difusão Gasosa.

ABSTRACT

CAMPOS, Matheus Panichi. **Degradation of the ofloxacin antibiotic using Gas Difussion Electrodes (GDE) in electrochemical flow reactor.** 2020. 135f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Curso de Engenharia Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Water resources are fundamental for a wide range of human activities, therefore in terms of reuse, minimization of environmental impacts and its subsequent treatment of effluents are obtaining more importance nowadays. Drugs when not fully metabolized by the human body come into contact with water resources even after biological and physicochemical treatment of wastewater from domestic and industrial sewage because of the inability to completely remove these drugs from the effluents, Advanced Oxidatives Electrochemicals Processes (AOEP) emerge as an alternative treatment of remaining organic compounds, based on the highly reactive and non-selective species, hydroxyl radical ($\text{OH}^\bullet$), from hydrogen peroxide which is able to degrade pollutants by oxidation. Hydrogen peroxide can be electrogenerated in situ, in the reaction medium, by oxygen reduction reaction (ORR) employing gas diffusion electrodes (GDE) for oxygen supply on the electrode surface. The purpose of this study is to analyze the degradation of ofloxacin antibiotic in the flow reactor, using different processes anodic oxidation (AO), H_2O_2 , direct photolysis (UV), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}^{+2}$ (electro-Fenton) and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{+2}$ (photoelectron-Fenton). The ofloxacin concentration decay was analyzed by a high-performance liquid chromatography (HPLC) equipment and the mineralization of the organic compounds was evaluated by the Total Organic Carbon (TOC). The H_2O_2 generation in the flow reactor using $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (-1,0A) obtained a better performance compared to others applied current densities. Among the degradation processes, photoelectron-Fenton presented itself as more effective in a full degradation of ofloxacin (30 minutes) and 78% TOC reduction at the end of the experiment (120 minutes). $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ performed satisfactory results, degrading the entire ofloxacin in 90 minutes with 17,98% and 40,45% respectively of TOC removal. Followed by UV and H_2O_2 that were less efficient, reaching only 19,1% and 11,7% of ofloxacin reduction respectively, for TOC, 8,2% and 13% were mineralized. Lastly, N_2 proved to be less effective process, recording 8,3% of ofloxacin degradation and 3,6% TOC removal. Hence, there is a better efficiency when the techniques are coupled. The results achieved were sufficient to remove the antibiotic in the best conditions, for TOC removal study, a long-term (6 hours) photoelectron-Fenton was incurred, reaching a 92% mineralization. In this context, the results indicate the potential of the AOEPs using GDE to remove ofloxacin from the wastewater and inhibit it from reaching the water resources.

Keywords: ofloxacin, degradation in electrochemical flow reactor, Gas Difussion Electrodes, Electrochemicals Advanced Oxidation Processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rotas de contaminação dos fármacos no meio ambiente.	8
Figura 2. Fórmula estrutural da ofloxacina.	12
Figura 3. Fluxograma dos processos no tratamento de efluentes.	15
Figura 4. Reação de redução do oxigênio (RRO) de forma indireta	23
Figura 5. Desenho esquemático da estrutura interna e externa de um EDG.	26
Figura 6. Prensa utilizada para confecção do EDG.	36
Figura 7. EDG com chapa de aço inox finalizado.	37
Figura 8. Fotografia da célula eletroquímica de bancada e esquema em corte da célula.	38
Figura 9. Fotografia do reator de fluxo em batelada utilizado e esquema dos componentes com fluxo de funcionamento.	39
Figura 10. Curva de concentração de H_2O_2 gerado em diferentes densidades de corrente entre 10 mA.cm^{-2} e 150 mA.cm^{-2} (Ag/AgCl) utilizando EDG, em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 na célula eletroquímica.	46
Figura 11. Curva de concentração de H_2O_2 gerado para cada densidade de corrente aplicada utilizando EDG em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 na célula eletroquímica.	48
Figura 12. Comparativo entre o consumo energético com a concentração de H_2O_2 gerado utilizando o EDG como eletrodo de trabalho, em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 célula eletroquímica.	50
Figura 13. Curva de concentração de H_2O_2 gerado em diferentes densidades de corrente entre 25 mA.cm^{-2} e 75 mA.cm^{-2} (Ag/AgCl) utilizando EDG, em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 no reator de fluxo em batelada.	52
Figura 14. Curva de concentração de H_2O_2 gerado para cada densidade de corrente aplicada utilizando EDG em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 no reator de fluxo em batelada.	53
Figura 15. Comparativo entre o consumo energético com a concentração de H_2O_2 gerado utilizando o EDG como eletrodo de trabalho, em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 no reator de fluxo em batelada.	54

Figura 16. Curva de calibração do HPCL para o princípio ativo da ofloxacina.	56
Figura 17. Curva da concentração residual de ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo anódico.	58
Figura 18. Decaimento do pico cromatográfico da ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando o processo anódico no HPLC.	59
Figura 19. Espectros de absorção no ultravioleta durante os 120 minutos de degradação utilizando processo anódico.	60
Figura 20. Curva da concentração residual da ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 .	61
Figura 21. Decaimento do pico cromatográfico da ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 no HPLC.	62
Figura 22. Espectros de absorção no ultravioleta durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 .	63
Figura 23. Curva da concentração residual de ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo UV.	64
Figura 24. Decaimento do pico cromatográfico da ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo UV no HPLC.	65
Figura 25. Espectros de absorção no ultravioleta durante os 120 minutos de degradação utilizando processo UV.	65
Figura 26. Curva da concentração residual de ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 acoplado com UV.	66
Figura 27. Decaimento do pico cromatográfico da ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 acoplado com UV no HPLC.	67
Figura 28. Espectros de absorção no ultravioleta durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 acoplado com UV.	68
Figura 29. Curva da concentração residual de ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 com Fe^{+2} .	69
Figura 30. Decaimento do pico cromatográfico da ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 com Fe^{+2} no HPLC.	70
Figura 31. Espectros de absorção no ultravioleta durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 com Fe^{+2} .	70
Figura 32. Curva da concentração residual de ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 /UV/ Fe^{2+} .	71

Figura 33. Decaimento do pico cromatográfico da ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ no HPLC.	72
Figura 34. Espectros de absorção no ultravioleta durante os 120 minutos de degradação utilizando processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$.	73
Figura 35. Comparação da fração residual de ofloxacina ao longo dos 120 minutos após aplicação de diferentes sistemas para degradação em reator de fluxo em batelada.	74
Figura 36. Perfil linear de decaimento da concentração de ofloxacina ao longo dos experimentos para cada processo de degradação.	78
Figura 37. Comparação dos níveis de redução de TOC em porcentagem, utilizando os processos de degradação no período de análise de 120 minutos.	80
Figura 38. Comparativo entre o consumo energético e o teor de redução de TOC para cada processo de degradação no reator de fluxo em batelada.	85
Figura 39. Consumo energético com a remoção de TOC durante 6 horas utilizando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ no reator de fluxo em batelada.	87
Figura 40. Fluxograma de possíveis aplicações de associação de POA com tratamentos clássicos em efluentes específicos.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Microcontaminantes e suas fontes.	7
Tabela 2. Amostras de efluentes contendo antibióticos.	10
Tabela 3. Amostras contendo concentrações de ofloxacina em diversas matrizes.	11
Tabela 4. Propriedades físico-químicas da ofloxacina.	14
Tabela 5. Etapas de tratamento convencional e respectivas faixas de eficiência por parâmetros.	17
Tabela 6. Potencial de oxidação de agentes oxidantes padrões.	19
Tabela 7. Sistemas de processos oxidativos avançados.	21
Tabela 8. Valores da constante de velocidade k para as técnicas de degradação.	78
Tabela 9. Valores de remoção de TOC para os processos de degradação.	80
Tabela 10. Limites de parâmetros para classes de corpos hídricos estipulados pela CONAMA 357/2005.	81
Tabela 11. Consumo energético dos processos aplicados na degradação.	84
Tabela 12. Valores de TOC utilizando Foto-Fenton de longa duração (6 horas).	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOP	<i>Electrochemical Advanced Oxidation Processes</i>
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CE	Contaminantes Emergentes
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDG	Eletrodo de Difusão Gasosa
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GDE	<i>Gas Diffusion Electrodes</i>
GPEA	Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IFA	Ingredientes Farmacologicamente Ativos
OD	Oxigênio Dissolvido
OFX	Ofloxacina
OMS	Organização Mundial da Saúde
POA	Processo Oxidativo Avançado
PTFE	Politetrafluoretileno
RRO	Reação de Redução do Oxigênio
SS	Sólidos Sedimentáveis
TOC	Teor de Carbono Orgânico Total
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Amperes
e ⁻	Elétron
L	Litro
mL	Mililitro
nm	Nanômetro
pH	Potencial hidrogeniônico
ppb	Parte por bilhão
ppm	Parte por milhão
R	Espécie orgânica a ser degradada
MO	Matéria orgânica
V	Volts

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Ser humano e o Meio Ambiente	5
3.2. Fármacos no Meio Ambiente	6
3.3. Ofloxacina	12
3.3.1. Propriedades da Ofloxacina	13
3.4. Tratamento de Efluentes Clássicos	14
3.5. Processos Oxidativos Avançados (POA)	19
3.5.1. Sistemas Heterogêneos	22
3.5.2. Sistemas Homogêneos	23
3.6. H ₂ O ₂ por processos eletroquímicos	23
3.7. EDG	25
3.8. Processos de Degradação	27
3.8.1. Oxidação Anódica (OA)	27
3.8.2. UV	28
3.8.3. H ₂ O ₂	29
3.8.4. H ₂ O ₂ /UV	30
3.8.5. H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	31
3.8.6. H ₂ O ₂ /UV/Fe ⁺²	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. Produção do eletrodo de difusão gasosa (EDG)	35
4.1.1. Preparação da massa base de carbono do EDG	35
4.1.2. Confecção do EDG	35
4.2. Instalação da célula eletroquímica de bancada	37
4.3. Instalação do reator de fluxo em batelada	39
4.4. Quantificação de H ₂ O ₂	40
4.5. Métodos analíticos	41
4.5.1. HPLC	41
4.5.2. TOC	42
4.5.3. UV-VIS	42

4.6. Degradação do fármaco	43
4.6.1. Preparo da solução	43
4.6.2. Processo de degradação no reator	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1. Estudo de geração de H ₂ O ₂	45
5.1.1. Estudo de geração de peróxido hidrogênio na célula	45
5.1.2. Estudo de geração de H ₂ O ₂ no reator de fluxo em batelada	51
5.2. Curva Padrão	55
5.3. Estudo de degradação da ofloxacina	57
5.3.1. Oxidação Anódica (OA)	57
5.3.2. H ₂ O ₂	60
5.3.3. UV	63
5.3.4. H ₂ O ₂ /UV	66
5.3.5. H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	68
5.3.6. H ₂ O ₂ /UV/Fe ⁺²	71
5.3.7. Comparativo entre processos	74
5.3.7.1. Degradação	74
5.3.7.2. Cinética de reação	77
5.3.7.3. TOC	79
5.3.7.4. Consumo energético da degradação	83
5.3.8. Foto-Fenton de longa duração	86
5.3.9. Associação POA e Clássicos	87
6. CONCLUSÃO	93
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

1. INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico exponencial registrado nas últimas décadas é consequência das melhorias tecnológicas que proporcionaram um desenvolvimento social, impulsionados principalmente pelo aumento de renda, maior oferta de alimentos e diminuição da mortalidade. Estes fatores fizeram com que a população mundial fosse de 3 bilhões de habitantes em 1960 para 7 bilhões de habitantes em 2011 pela melhora da qualidade de vida dos habitantes (FONTANA et al. 2015). Tal aumento da expectativa de vida, consequente da melhoria de qualidade de vida, foi impulsionada pelo aperfeiçoamento de compostos químicos como agrotóxicos e fármacos, que propiciaram a maior capacidade de produção de alimentos e tratamento de doenças que afetam a população (FONTANA et al. 2015).

Os fármacos são compostos por complexas moléculas elaboradas para atuar principalmente na saúde humana. Entretanto, após o consumo, parcelas residuais não metabolizadas pelo corpo humano são excretadas nas fezes e urina humanas na forma ativa inalterada. Esta parcela residual ocorre devido a assimilação de apenas 10 a 50% da porção administrada (MARTINI et al. 2018; MONDAL, SAHA, SINHA, 2018). A fração remanescente que não é removida chega nas plantas de estações de tratamento de efluentes (ETE) das cidades, onde não é completamente removida pelos processos biológicos e físico-químicos acarretando a bioacumulação e causando impactos tóxicos nos ecossistemas terrestres e aquáticos (SANTOS et al. 2010; PAUL et al. 2010; PETRIE et. 2015).

Estes contaminantes emergentes (CE) causam distúrbios na reprodução dos peixes, danos aos cloroplastos das algas, aumentam a resistência de microrganismos e também podem aumentar a incidência de cânceres nos aparelhos reprodutivos humano, entre outros efeitos ao meio ambiente que afetam os seres humanos diretamente e indiretamente (KLATTE; SCHAEFER; HEMPEL, 2017; LIU et al. 2018; AQUINO; BRANDT; CHERNICARO, 2013; GALUS et al. 2013).

Os fármacos movimentaram cerca de 1,25 trilhão de dólares no ano de 2019, com os antibióticos representando 40% deste volume, significando enormes quantidades de compostos orgânicos sendo integrados ao meio ambiente, crescendo a cada ano, representando maior preocupação a respeito de estudos de

tratamentos (IQVIA, 2019). Diante desta preocupação e da incapacidade de total degradação destes fármacos pelos tratamentos clássicos de efluentes, é de grande interesse o estudo de processos que sejam eficientes na remoção dos contaminantes emergentes e assim diminuir os impactos causados (HUGHES et al. 2013; LUO et al. 2014).

A ofloxacina é um antimicrobiano pertencente à família dos fluoroquinolonas, muito utilizados no tratamento de doenças infecciosas gastrointestinais e infecções pulmonares e urinárias por causa da sua boa tolerância, confiabilidade e abrangente espectro de atividade contra bactérias Gram-negativas e Gram-positivas (ZIVANOVIC et al. 2006). Diversas amostras de efluentes contendo concentrações de ofloxacina foram encontradas em diversas matrizes pelo mundo, evidenciando a importância do estudo de degradação deste antibiótico (ANDREOZZI et al. 2003; HAPESHI et al. 2010).

Entre os processos alternativos aos clássicos com maior eficiência na degradação de fármacos dos efluentes, os processos oxidativos avançados (POAs), que são fundamentados na produção *in situ* do radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), têm sido estudados e aplicados na degradação de contaminantes emergentes por sua característica recalcitrante e de baixa biodegradabilidade, principalmente os antibióticos (BRILLAS et al. 2009).

No contexto dos processos oxidativos avançados, os processos de oxidação eletroquímica, a peroxidação eletroquímica, fotólise, peroxidação com fotólise, eletro-Fenton e foto-Fenton, se mostram como alternativas eficientes pela alta reatividade, potencial de oxidação e baixa seletividade dos radicais hidroxilas gerados, sendo capazes de converter os compostos orgânicos em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (BUENO et al. 2018; YAHYA et al. 2014; PERINI et al. 2013; OTURAN; AARON, 2014; WANG et al. 2016).

A produção eletroquímica *in situ* de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a partir da reação de redução de O_2 envolvendo 2 elétrons utilizando Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG), tem sido uma das principais linhas de pesquisa do Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais (GPEA) (FORTI et al. 2008; ROCHA et al. 2012; REIS et al. 2012; ASSUMPÇÃO et al. 2013; BARROS et al. 2013) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), principalmente no que concerne à aplicação de

EDG em Processos Oxidativos Avançados (POA) para a degradação de compostos orgânicos.

Sistemas eletroquímicos que utilizam os EDGs para a produção *in situ* de H_2O_2 apresentam como vantagem a não dependência da solubilização do O_2 gasoso na solução eletrolítica, pois esse tipo de eletrodo apresenta uma estrutura porosa tridimensional condutora que favorece a formação de uma interface tripla (gás-solução eletrolítica-eletrodo). Esta capacidade acontece devido ao seu caráter hidrofóbico decorrente da incorporação de politetrafluoretileno (PTFE), com isso o gás pode ser fornecido ao sistema pela face do eletrodo oposta à que fica em contato com a solução eletrolítica (FORTI et al. 2008; ROCHA et al. 2012; REIS et al. 2012; ASSUMPÇÃO et al. 2013; BARROS et al. 2013).

As propriedades singulares deste tipo de eletrodo propiciam o estabelecimento de um controle cinético por transferência de carga na reação de redução de O_2 para a produção de H_2O_2 , ao invés do controle por transporte de massa (controle difusivo) esperado caso o O_2 estivesse na solução eletrolítica, tornando a velocidade do processo independente da limitação imposta pela baixa solubilidade do gás em água (FORTI et al. 2008; ROCHA et al. 2012; REIS et al. 2012; ASSUMPÇÃO et al. 2013; BARROS et al. 2013).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa se baseou em avaliar a degradação eletroquímica do princípio ativo ofloxacina, comumente aplicado em infecções bacterianas, utilizando eletrodos de difusão gasosa (EDG) por processos eletroquímicos indiretos, a partir de técnicas acopladas, como oxidação anódica, fotólise direta, H_2O_2 , H_2O_2/UV , Fenton e Foto-Fenton em um reator de fluxo em batelada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Ser humano e o Meio Ambiente

O ser humano sempre se relacionou de diversas formas com a natureza, com uma maior distinção da relação no período em que houve a diferenciação dos nômades e dos sedentários, se definindo como uma mudança essencial no estabelecimento de territorialidades. Os nômades promovem uma maior integração com as florestas e recursos naturais, marcados pela mobilidade (ANDRADE; ZAIAT, 2013).

A sociedade sedentária, estabelecida em um território, mudou o tratamento dos seres humanos com o meio ambiente. Por toda a história, encontram-se relações entre desastres ambientais antrópicos e sociedades urbanas estabelecidas, principalmente quando centralizadas e controladoras dos recursos hídricos, com traços históricos dos preâmbulos de desertificação originados pela engenharia hidráulica do oriente (ANDRADE; ZAIAT, 2013).

A sustentação da vida é baseada em grande parte pela água, capaz de promover desenvolvimento econômico, cultural e social, essencial para a sobrevivência humana (RODRIGUES; MENDIONDO, 2013). Desta forma, os recursos hídricos merecem uma atenção especial quanto a políticas públicas que visam garantir sua preservação, possibilitando um uso posterior para atividades produtoras, subsistência humana e conservação do meio ambiente, assegurando sua qualidade e quantidade, mantendo suas funções ecológicas conjuntas (MELO, 2009).

Água pode ser utilizada de diversas maneiras, podendo separá-las em duas categorias, o uso consuntivo, em que a água é usufruída dos corpos hídricos e que não há o retorno para a hidrosfera; e o uso não-consuntivo se define pelo consumo direto do corpo hídrico e em que há a regressão para a fonte, não caracterizando modificação na disponibilidade hídrica (RODRIGUES; MENDIONDO, 2013).

A transição social para o estabelecimento de conglomerados urbanos e a consequente mudança de relação com a água ocasionou em um estresse hídrico, ocasionado pela contaminação e a poluição dos corpos de água em virtude da

deposição de dejetos, degradação dos solos e da retenção de detritos. Com o posterior crescimento demográfico, graças ao estabelecimento geográfico, problemas ambientais e de saúde pública foram ficando cada vez mais frequentes e acentuados (DANIEL, 2013).

Uma das associações mais notáveis decorrentes deste estresse hídrico é a relação do aumento de doenças na população com o baixo desenvolvimento da capacidade dos serviços de saneamento causadas pela exposição dos habitantes ao esgoto doméstico, propiciando a capacidade de sobrevivência dos agentes infectantes e aumentando a concentração dos microrganismos patogênicos (RAZZOLINI; GUNTHER, 2008).

A poluição dos corpos hídricos ocorre pela presença de resíduos gerados pelas atividades antrópicas, podendo ser diretamente, quando, após o uso não consuntivo, não ocorre o total ou satisfatório tratamento posterior das matérias orgânicas do efluente, podendo ser, também, com a deposição direta de matéria sólida nos corpos d'água. A via indireta se define pela deposição ou descarte de efluentes e materiais sólidos em solos que serão posteriormente conduzidos por meio de lixiviação e solubilização, em decorrência de chuvas, e assim, atingindo corpos hídricos próximos (DANIEL, 2013).

3.2. Fármacos no Meio Ambiente

A evolução da relação do ser humano com o meio ambiente acompanhou o desenvolvimento das tecnologias que possibilitaram melhores condições de sobrevivência e qualidade de existência em virtude da criação de inúmeras substâncias. A indústria farmacêutica é a responsável pela elaboração destas substâncias, compostas por moléculas orgânicas e inorgânicas que são amplamente utilizadas no âmbito da saúde e da biotecnologia, contribuindo para a medicina humana e animal (BAZEI, 2019).

Essas substâncias, como fármacos, agrotóxicos, hormônios, surfactantes, produtos de higiene e químicos industriais, podem ser denominadas como ingredientes farmacologicamente ativos (IFA), comumente chamados de princípios ativos, possibilitam que os seres vivos se adaptem a doenças e problemas de saúde. Os princípios ativos contemplam milhares de princípios fármacos, sendo

empregados na caracterização de remédios de diversas classes terapêuticas. Os remédios são utilizados para precaução, diagnóstico e tratamento de enfermidades em seres humanos e animais. (MARTINI et al. 2018; JIANG et al. 2014; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2014)

Entretanto, o aproveitamento desses fármacos não é integral, com cerca de apenas 10 a 50% da concentração primeiramente administrada, com o restante entrando em contato com o meio ambiente a partir da excreção pelo corpo humano e outros seres vivos e, também, pelo despejo de efluentes industriais (GOTHWAL; SHASHIDHAR, 2015) sendo classificados como microcontaminantes (AQUINO, BRANDT, CHERNICHARO, 2013). A Tabela 1 exemplifica as categorias e as matrizes usuais destes poluentes.

Tabela 1. Microcontaminantes e suas fontes.

Categoria	Matriz
Fármacos	Esgoto doméstico, efluentes de hospitais, escoamento de criadouros e aquicultura
Hormônios	Esgoto doméstico e escoamento de criadouro
Surfactantes	Esgoto doméstico e efluentes industriais
Agrotóxicos	Esgoto doméstico e escoamento em áreas agrícolas
Produtos de Higiene Pessoal	Esgoto doméstico
Químicos Industriais	Esgoto doméstico e efluentes industriais

Fonte: Adaptado de SOARES; LEÃO (2015)

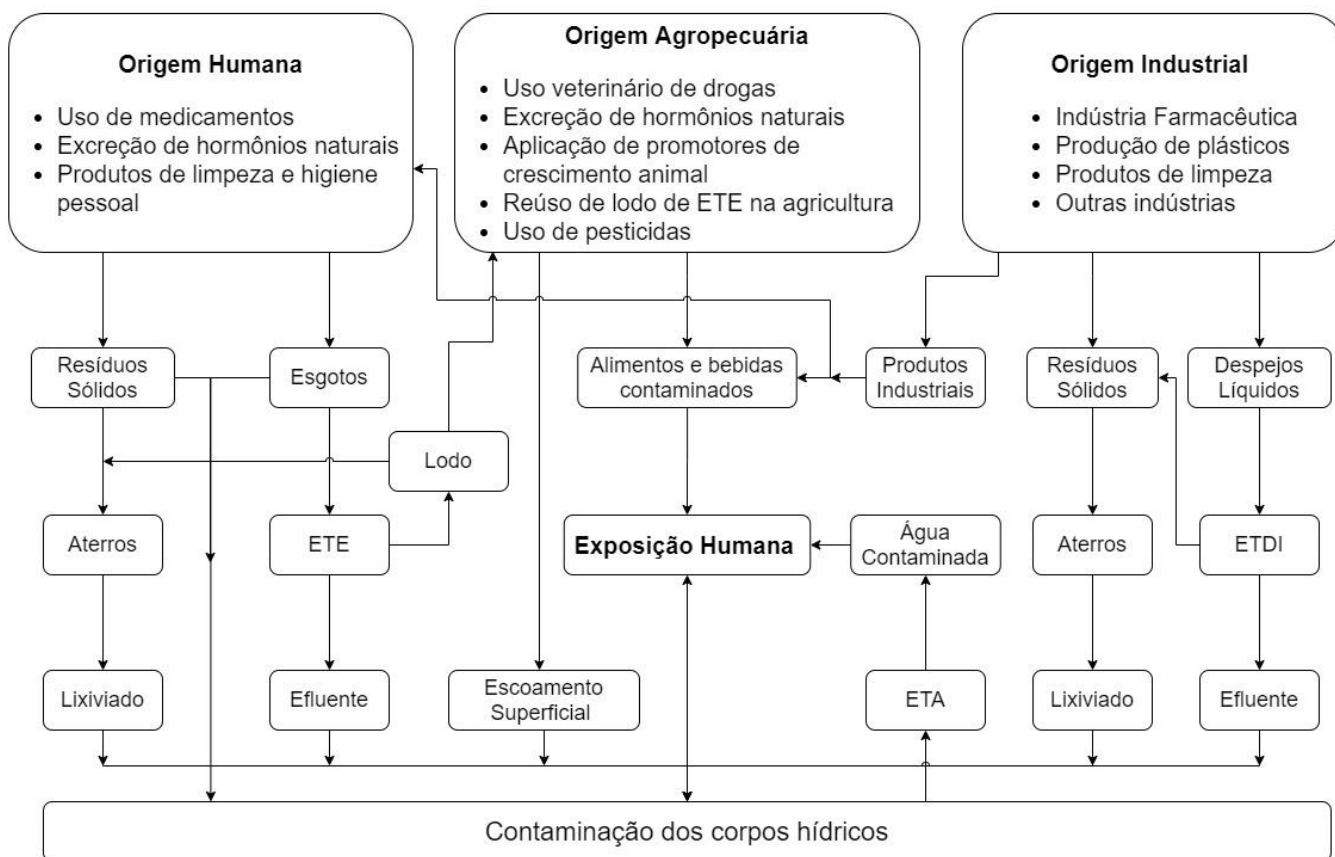
Deste modo, parcelas dos fármacos e hormônios não aproveitados chegam às ETEs e não são tratados completamente pelos processos clássicos, que tem como foco à remoção da matéria orgânica e de nutrientes (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; EKPEGHERE et al. 2017; IVANOVÁ et al. 2017) somado ao impeditivo dos elevados custos associados aos tratamentos avançados e específicos (GIRI; GOLDER, 2014).

Com isso, estes sistemas tradicionais não tem total capacidade de remover estes microcontaminantes, ocorrendo a introdução destes fármacos no meio

ambiente, principalmente nos corpos hídricos a partir das ETEs e uma parcela também em virtude da deposição direta de detritos de animais, industriais e domésticos pelo solo a partir do descarte inadequado com a consequente lixiviação (VERLICCHI; AUKIDY; ZAMBELLO, 2012).

As principais rotas destes fármacos para o meio ambiente são esquematizadas pela Figura 1. Quando estes fármacos entram em contato com os corpos d'água, potenciais riscos para a saúde humana e para o meio ambiente são apresentados, como alterações nas funções do sistema endócrino e de reprodução dos animais, distúrbios de metabolismo, abortos involuntários e o aumento de resistência das bactérias (NAIDU et al. 2016). Também causam danos aos cloroplastos das algas em conjunto com o aumento da toxicidade aquática e podem desempenhar alterações nas reproduções dos peixes (VANNINI et al. 2011; LIU et al. 2018; GALUS et al. 2013).

Figura 1. Rotas de contaminação dos fármacos no meio ambiente.



ETE e ETDI: Estações de Tratamento de Esgoto e de Despejos Industriais; ETA: Estação de Tratamento de Água

Fonte: Adaptado de AQUINO; BRANDT; CHERNICARO (2013)

O Brasil é responsável pela maior parte do consumo de fármacos da América Latina, ocupando o sexto lugar no ranking mundial. Em 2019, o comércio de fármacos no Brasil movimentou 108 bilhões de reais, um crescimento de 8% em relação ao ano de 2018 (IQVIA, 2019). Entre os fármacos, os antibióticos são as substâncias mais utilizadas na medicina humana e veterinária, orientados pela interrupção do crescimento e da multiplicação bacteriana e viabilizando a morte da bactéria (ZWIENER et al. 2000; PALOMINOS et al. 2008). Os antibióticos configuram 40% dos medicamentos vendidos no mundo e são responsáveis pela mesma fração comercializada no Brasil (IQVIA, 2019).

O problema emergente de resistência microbiana resultante do contato entre os antibióticos nos corpos d'água a partir dos efluentes é alarmante, já que, mesmo em baixas concentrações, representam uma preocupação crescente à degradação ambiental dos recursos hídricos (AY; KARGI, 2010; VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2015). Estas substâncias não metabolizadas quando incluídas nos corpos hídricos a partir dos efluentes podem sofrer transformações, continuam inalteradas ou são combinadas com outras moléculas polares, ativando ou não o fármaco (FISCHER; MAJEWSKY, 2014).

Uma das propriedades dos antibióticos, pretendidas já na elaboração, é a resistência, tendendo a manter suas propriedades químicas o bastante para o desígnio terapêutico (BILA; DEZOTTI, 2003). Estes fármacos também apresentam considerável estabilidade, alta solubilidade em sua grande maioria e uma bioatividade elevada mesmo em baixas concentrações (VERLICCHI; AUKIDY; ZAMBELLO, 2012; LIU et al. 2018).

A partir dessas características dos antibióticos, foi constatado um crescimento da resistência das bactérias patogênicas em todo o mundo onde foram encontradas concentrações significativas destes fármacos, uma questão que pode ser classificada como um problema de saúde pública (LOUREIRO et al. 2016; MARTI; VARIATZA; BALCAZAR, 2014). A Tabela 2 indica a presença de diversos antibióticos verificados em múltiplas matrizes ao redor do mundo.

Tabela 2. Amostras de efluentes contendo antibióticos.

Antibiótico	Concentração	Matriz	Localização	Referência
Paracetamol	610 µg L ⁻¹	Efluente Hospitalar	França	CHONOVA et al. 2016
	5,9 µg L ⁻¹	ETE	Brasil	GHISELLI, 2006
	2,45 µg L ⁻¹	ETE	Grécia	PAPAGEORGIOUA et al. 2016
Amoxicilina	8,0 ng L ⁻¹	Água superficial	Brasil	MONTAGNER et al. 2019
	237 ng L ⁻¹	ETE	Espanha	GROS et al. 2013
	17 µg L ⁻¹	Água superficial	Brasil	LOCATELLI et al. 2011
Ibuprofeno	0,37 µg L ⁻¹	ETE	Portugal	SANTOS et al. 2013
	48,4 µg L ⁻¹	ETE	Brasil	GHISELLI, 2006
	0,12 µg L ⁻¹	ETE	Itália	VERLICCHI et al. 2012
Trimetoprim	6,9 µg L ⁻¹	Água superficial	Brasil	LOCATELLI et al. 2011
	596 ng L ⁻¹	ETE	Espanha	KLAMERTH et al. 2013
	10,9 ng L ⁻¹	ETE	EUA	PADHYE et al. 2014
Azitromicina	1,04 µg L ⁻¹	Efluente Hospitalar	Itália	VERLICCHI et al. 2012
	592 ng L ⁻¹	ETE	Espanha	GROS et al. 2013
	0,3 µg L ⁻¹	ETE	Portugal	SANTOS et al. 2013
Sulfametaxazol	7,4 ng L ⁻¹	ETE	EUA	PADHYE et al. 2014
	11,2 ng L ⁻¹	Água superficial	China	LI et al. 2016
	260,0 ng L ⁻¹	ETE	Índia	BALAKRISHNA et al. 2017
Ciprofloxacina	88,5 ng L ⁻¹	ETE	China	DONG et al. 2016
	54 ng L ⁻¹	ETE	Espanha	GROS et al. 2013
	2,5 ng L ⁻¹	Água superficial	Brasil	LOCATELLI et al. 2011

Assim como diversas classes de antibióticos, a família das fluoroquinolonas apresenta a característica de não ser inteiramente removida dos efluentes nas estações de tratamento clássicos (FENT et al. 2006; NIETO et al. 2008; WANG et al. 2010). Dentro dessa família, a ofloxacina (OFX) se destaca pelo crescente uso no cenário brasileiro e mundial, administrada para medicação de doenças infecciosas gastrointestinais, pulmonares e urinárias. Possui poucos efeitos colaterais, uma boa aceitabilidade biológica humana e tem um largo espectro de atuação contra as bactérias Gram-positivas e Gram-negativas (ZIVANOVIC et al. 2006).

O princípio ativo da ofloxacina já foi verificado em variadas amostras pelo mundo em diversas matrizes de coleta, mesmo quando submetidas ao tratamento posterior do efluente (HAPESHI et al. 2010; MIAO et al. 2004). A Tabela 3 indica

alguns exemplos de evidências de ofloxacina no meio ambiente, apontando ser uma droga presente em diferentes matrizes e em diversos países, necessitando estudos de degradação para apurar o comportamento da substância quando submetida a tratamentos capazes de remover a concentração destes fármacos do efluente.

Tabela 3. Amostras contendo concentrações de ofloxacina em diversas matrizes.

Localização	Concentração (ng L ⁻¹)	Fonte	Referência
China	100 – 5000	Efluente pecuário	TONG et al. 2009
EUA	25.500 – 35.500	Efluente hospitalar	BROWN et al. 2006
Espanha	200 – 1.700	ETE	DORIVAL-GÁRCÍA et al. 2012
Espanha	925	ETE	GRACIA-LOR et al. 2011
Suécia	120	ETE	ANDREOZZI et al. 2003
Itália	580	ETE	ANDREOZZI et al. 2003
Grécia	460	ETE	ANDREOZZI et al. 2003
França	510	ETE	ANDREOZZI et al. 2003
China	4.249	ETE	CHANG et al. 2010
China	1.287	ETE	JIA et al. 2009
Taiwan	53 – 991	ETE	LIN et al. 2009
China	503	ETE	XIAO et al. 2008
EUA	110	ETE	BROWN et al. 2006
EUA	100 – 204	ETE	NAKATA et al. 2005
Espanha	1.800	ETE	MUÑOZ et al. 2008
Índia	212	ETE	BALAKRISHNA et al. 2017
China	628	ETE	DONG et al. 2016
Brasil	0,034	ETE	BISOGNIN, 2018
China	2 – 2,5	Água subterrânea de região pecuária	TONG et al. 2009
Brasil	0,482	Água superficial	BORRELY et al. 2012
Brasil	7,0	Água superficial	MONTAGNER et al. 2019
China	74	Água superficial	CHANG et al. 2010
EUA	17 – 182	Água superficial	MASSEY et al. 2010
Vietnã	238,6	Água superficial	BINH et al. 2018
China	32,6	Água superficial	LI et al. 2016
Espanha	400	Água superficial	GRACIA-LOR et al. 2011
China	149 – 535	Água superficial	XIAO et al. 2008
França	10 – 55	Água superficial	TAMTAM et al. 2008
Holanda	50	Água superficial	POZO et al. 2006

A ofloxacina, assim como muitos antibióticos usados cotidianamente para diversas aplicações, estão em crescente uso no mundo, cerca de 200 mil toneladas por ano (HOMEM, 2011; IQVIA, 2019). Com isto, a alarmante presença desses microcontaminantes tem causado uma preocupação mundial em busca da remoção

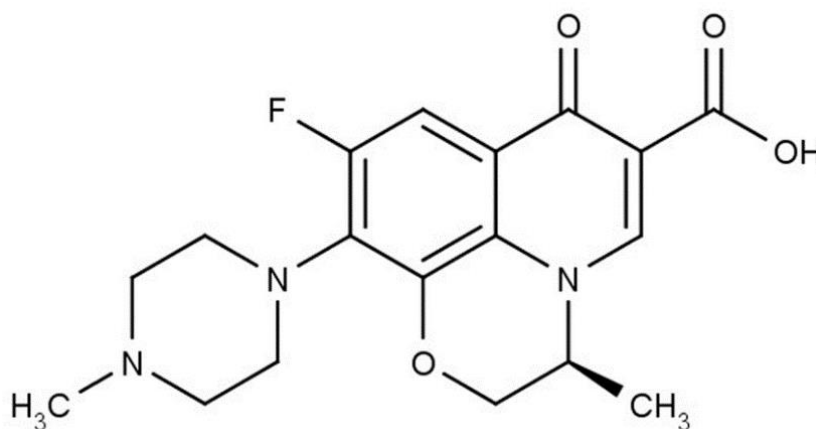
completa desses fármacos do meio ambiente, (LIU et al. 2012; JOHNNING et al. 2013) devido ao efeito secundário e a possibilidade de bioacumulação, consequência da resistência dessa classe de fármacos (MÉNDEZ-ARRIAGA et al. 2008).

A demanda de métodos alternativos para sanar esta emergente questão estimulou o desenvolvimento dos processos oxidativos avançados (POA) se apresentando como uma opção competitiva para a remoção dos microcontaminantes orgânicos, que não são totalmente degradados nos processos biológicos clássicos (OLLER et al. 2011; ESPLUGAS et al. 2007).

3.3. Ofloxacina

A ofloxacina ($C_{18}H_{20}FN_3O_4$) é um antibiótico com perfil antimicrobiano integralmente sintético, pertencente ao grupo das fluoroquinolonas, gerado a partir da associação de uma quinolona com o elemento flúor. É um antibiótico largamente utilizado como medicação de inúmeras infecções causadas por bactérias, podendo ser aplicado para o tratamento de pneumonia, infecção urinária e desarranjos intestinais infecciosos (DOLLERY et al. 1999).

Figura 2. Fórmula estrutural da ofloxacina.



Fonte: LIN (2016)

Sua estrutura molecular é ilustrada pela Figura 2, contém em sua fórmula estrutural um anel piperazínico na posição C-7 e um agrupamento carboxila (-COOH) associado ao carbono na posição 3. Dispõe de um largo espectro de ação contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, atuando também contra outros

patógenos, como *Mycoplasma*, *Chlamydia* e *Legionella* (CHENG et al. 2002) com seu uso mais restrito a aplicação para tratamento de *Micobacterium tuberculosis* no Brasil (ARBEX et al. 2010).

A atuação contra a bactéria é baseada na inibição da DNA-girase ou topoisomerase II, que se caracteriza como uma enzima essencial à sobrevivência bacteriana (SHEN et al. 1989). A DNA-girase faz com que a molécula de DNA se torne compacta e biologicamente ativa. A partir da inibição dessa enzima, constata-se que a molécula de DNA começa a envolver todo o interior da bactéria e suas extremidades livres, ocasionando em uma síntese desenfreada de RNA mensageiro e de proteínas, acarretando a morte da bactéria devido a coerção da divisão celular bacteriana (DRLICA e ZHAO, 1997).

Como evidenciado pela Tabela 3, a ofloxacina foi verificada em diversas amostras retiradas de diferentes fontes pelo mundo, uma das razões para isto é o aumento do consumo deste fármaco. No Brasil, foram 4,7 milhões de reais movimentados com a venda de fármacos que contenham ofloxacina como princípio ativo no medicamento no ano de 2019, representando um aumento de 5% em relação a 2018 e 30% a 2015. Em termos de quantidade, foram 205 mil medicamentos contendo ofloxacina comercializados em farmácias no Brasil, um crescimento de 3% do ano anterior e 22% a 2016 (IQVIA, 2019).

3.3.1. Propriedades da Ofloxacina

As fluoroquinolonas não são integralmente assimiladas pelo corpo humano e uma parcela relevante dos fármacos (20 a 80%) é eliminada nos efluentes na forma ativa, entrando em contato com as águas residuárias provenientes das residências (GERDING et al. 1996).

A droga ofloxacina é bem absorvida por via oral, podendo também ser utilizada de forma intravenosa ou tópica, tendo o pico de concentração sérica na faixa de 1 a 3 horas (BRITISH, 2015). As características do fármaco são apresentadas na Tabela 4, podendo-se verificar que o tempo de meia vida do componente é de 5 a 7,5 horas, a solubilidade em H₂O é de 60 g L⁻¹ em meio ácido, reduzindo para 4 g L⁻¹ quando inserido em pH neutro (PATIL et al., 2011).

Tabela 4. Propriedades físico-químicas da ofloxacina.

Ofloxacina - Propriedades físico-químicas	
Grupo terapêutico	Antimicrobiano (fluoroquinolona)
Fórmula Molecular	$C_{18}H_{20}FN_3O_4$
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	361,4
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	270 a 273
Solubilidade ($g\ L^{-1}$)	60 (pH 2 a 5), 4 (pH 7)
Coeficiente de partição octanol/água ($\log K_o/w$)	0,41 (pH 7), 0,33 (pH 7,2) e 0,28 (pH 7,3)
Constante isoelétrica (pKa)	$pK_{a1} = 6,05$, $pK_{a2} = 8,22$
Pressão de vapor (mmHg)	$1,55 \times 10^{-13}$
Constante de Henry a $25^{\circ}C$ ($atm\ m^{-3}\ mol^{-1}$)	$4,98 \times 10^{-20}$
Parâmetros farmacocinéticos	Tempo de meia-vida (h): 5 a 7,4 Excreção na urina: 80%

Fonte: Adaptado de MICHAEL et al. (2010)

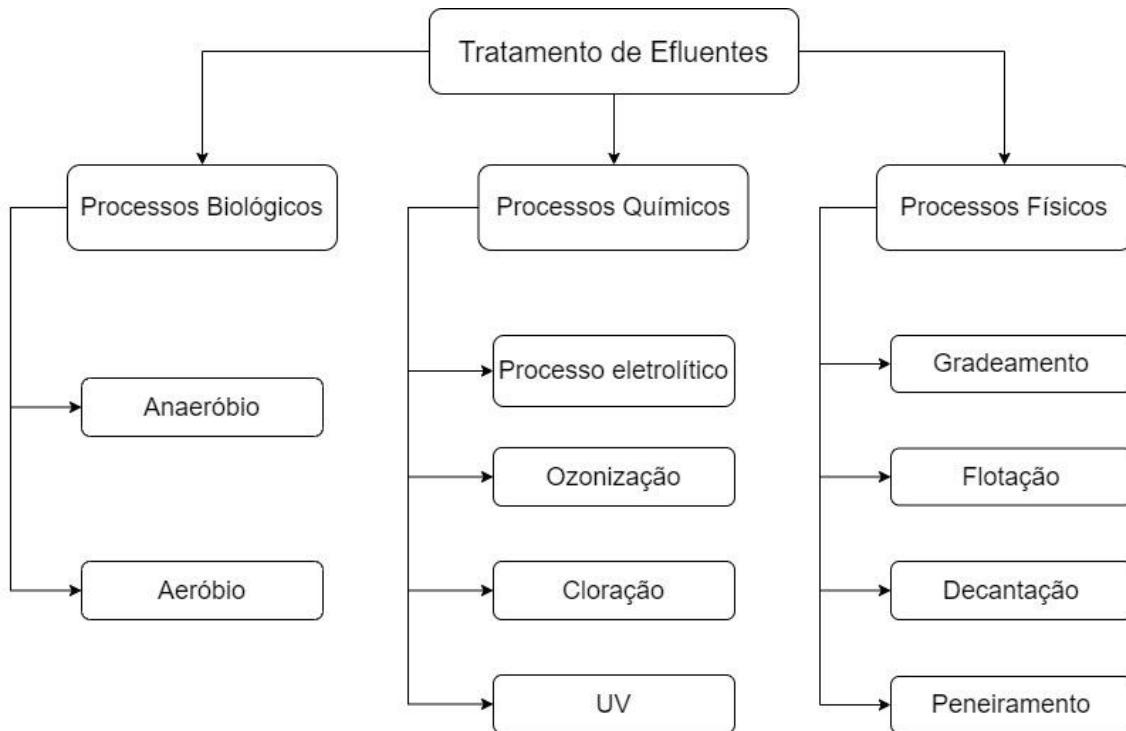
A Tabela 4 também evidencia uma melhor solubilidade da ofloxacina em meio ácido, aferindo $60\ g\ L^{-1}$ enquanto em meio neutro sua solubilidade é de $4\ g\ L^{-1}$, indicando melhores condições de experimento em um meio ácido, com uma excreção na urina de 80% quando a ofloxacina é administrada na forma oral.

3.4. Tratamento de Efluentes Clássicos

Os tratamentos clássicos de efluentes residuários se baseiam em processos biológicos e físico-químicos. Ocorrendo inicialmente a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis através de separações físicas. Posteriormente, a utilização de produtos químicos, como agentes de coagulação e floculação, visa remover os contaminantes por meio de reações químicas (VON SPERLING, 2014; JORDÃO E PESSÔA, 2011).

Os processos biológicos têm como objetivo remover a matéria orgânica dissolvida e em suspensão, transformando em sólidos sedimentáveis em formas de flocos granulares e gases por meio de processos anaeróbios (lodos ativados) e facultativos (lagoas estabilizadoras) (VON SPERLING, 2014; JORDÃO E PESSÔA, 2011). A Figura 3 esquematiza as etapas dos processos de tratamento de efluentes.

Figura 3. Fluxograma dos processos no tratamento de efluentes.



Fonte: Adaptado de MARCONDES (2012)

O sistema de tratamento de efluentes pode ser dividido nas seguintes etapas:

- Preliminar
- Primário
- Secundário
- Terciário (quando necessário)

O tratamento preliminar consiste na separação dos sólidos volumosos (embalagens, papéis e resíduos sólidos), materiais em suspensão, líquidos viscosos e areia. Para isso, utiliza-se grades, caixas de areia de sedimentação e tanques de retenção de óleos e graxas que possuem fácil remoção e que acabariam por ingressar nas estações de tratamento (TELLES, 2007; NUNES, 2018).

Após a etapa preliminar, ocorre o tratamento primário que se baseia na aplicação dos processos físico-químicos. Inicia-se com a equalização que visa a homogeneização, visto que uma carga equilibrada e com perfil homogêneo favorece as etapas seguintes (JORDÃO E PESSÔA, 2011). Prossegue-se com a coagulação, em que se adiciona coagulantes químicos, normalmente sais de alumínio ou ferro, que promovem a neutralização e aglutinação das partículas coloidais. A coagulação

aumenta as dimensões (peso e volume) com o objetivo de diminuir a carga eletrostática negativa das superfícies das partículas e assim diminuir a força de repulsão entre elas, propiciando o choque entre as partículas a partir da agitação rápida (RODRIGUES et al. 2004).

A floculação ocorre após a coagulação, consistindo na agregação das partículas que sofreram neutralização, formando flocos devido a utilização de floculantes que promovem um aumento de dimensão destes flocos e possibilitando a separação deles por ação da gravidade, sedimentação ou por flotação. Tal processo tem por objetivo facilitar a separação destes sedimentos por meio da decantação ou da floculação, diferente da coagulação, nesta etapa a agitação lenta é mais apropriada para ocasionar, sem destruir a associação dos flocos e das partículas (RODRIGUES et al. 2004).

O tanque de flotação, apesar de não muito utilizado devido os seus altos custos, visa aplicar um tempo de detenção hidráulica (TDH) para que ocorra inserção de bolhas de ar no fundo do tanque e assim ocorra uma aderência com os flocos formados na etapa anterior e sejam deslocadas para a parte superior do tanque, nesta parte do tanque ocorre a remoção por raspadores (FORNARI, 2008). Os processos preliminares e primários tem como papel fundamental a diminuição da carga orgânica direcionada para a etapa secundária, para que assim não haja sobrecarga no sistema e o dimensionamento possua escalas menores (NUNES, 2018).

Procede-se com a etapa secundária, que consiste no tratamento biológico, que tem como principal objetivo a transformação da matéria orgânica na forma complexa presente no efluente em estruturas mais simples, removendo a parte solúvel e coloidal, e por consequência produzindo sais minerais e CO₂. Essa transformação decorre pela atuação de micro-organismos que realizam reações enzimáticas promovidas em um ambiente com condições controladas. Os organismos comumente utilizados em ETEs são bactérias, fungos, protozoários, algas, com a primeira sendo o mais atuante na estabilização da matéria orgânica (SANTOS, 2007; BRAGA, 2005).

A estabilização da matéria orgânica é causada principalmente pelo catabolismo, proveniente dos processos de catabolismo oxidativo e catabolismo

fermentativo, ocorrendo a oxidação e a fermentação da matéria orgânica respectivamente (SANTOS, 2007; BRAGA, 2005). A estabilização da matéria orgânica é a que apresenta a maior importância para o lançamento desses efluentes devido ao grande impacto que pode causar aos corpos d'água sem o devido tratamento (SANT'ANNA JR, 2013).

Por fim, o tratamento terciário é aplicado como um ajuste final no efluente antes do lançamento ao corpo hídrico final. Este, também pode ser disposto após o tratamento preliminar para diminuir a carga orgânica e eventualmente diminuir custos e economizar recursos para as etapas primárias e secundárias, depende de um estudo das características do efluente. Durante o processo convencional, há a geração de subprodutos, podendo ser sólidos, semi-sólidos ou líquidos, como sólidos grosseiros, espuma e lodo. Destes, o lodo é o mais relevante devido à sua disposição final que, quando feita de maneira incorreta, pode acarretar danos para o solo e para corpos hídricos próximos, quando há lixiviação.

Sendo assim, o tratamento terciário se refere a qualquer método que trate de forma final os subprodutos gerados, principalmente com foco nos nutrientes, pode-se citar alguns como: microfiltração, osmose reversa, ozonização e cloração (JERÔNIMO, 2010). A eficiência aproximada de remoção em % dos parâmetros de matéria orgânica, sólidos em suspensão, nutrientes e bactérias está demonstrado pela Figura 5.

Tabela 5. Etapas de tratamento convencional e respectivas faixas de eficiência por parâmetros.

Etapas de tratamento	Remoção da Matéria Orgânica (%)	Remoção dos Sólidos em Suspensão (%)	Remoção dos nutrientes (%)	Remoção das Bactérias (%)
Preliminar	5 – 10	5 – 20	Não há remoção	10 – 20
Primário	25 - 50	40 – 70	Não há remoção	25 – 75
Secundário	80 – 95	65 – 95	Remoção parcial	70 – 99
Terciário	40 - 99	80 – 99	Próximo de 100	Próximo de 100

Fonte: Adaptado de TELLES (2007)

No Brasil, a resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 estabelece classificações dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, também estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Esta resolução define as classes dos rios para os usos estabelecidos

destes corpos hídricos a partir de alguns parâmetros. Entre eles, a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido (OD), carbono orgânico total (do inglês total organic carbon, TOC), turbidez, pH e padrões de qualidade para a água. As águas podem ser definidas por classes, dependendo dos parâmetros para cada tipo de corpo de água, como salobras, doces e salinas (BRASIL, 2005).

A resolução CONAMA 430 de 13 de maio de 2011 também do Ministério do Meio Ambiente complementa e altera a Resolução 357/2005. Ela trata das condições e padrões dos lançamentos dos efluentes para os corpos d'água. Por fim, a Portaria de Consolidação Nº5 de 28 de setembro de 2017 dispõem de normas sobre as ações e os serviços de saúde, indicando informações sobre doenças que têm como origem rios e efluentes de maneira geral, trazendo normas de potabilidade para águas e sua indicação para doenças com possíveis causas de acordo com o contaminante (BRASIL, 2011; BRASIL, 2017).

Nenhuma dessas normas traz informações precisas e exclusivas para fármacos nem para antibióticos. O único parâmetro relacionado é o limite de carga orgânica, entretanto, a característica dos fármacos, principalmente antibióticos, de bioacumulação e alta capacidade de poluição mesmo em baixas concentrações faz com que os limites sejam imprecisos para estas substâncias. (BRASIL, 2011; MANSANO, 2012).

Pesquisas indicam que a parcela removida de antibióticos em ETEs, que possuem o tratamento biológico em seu processo ocorre devido à sorção desses poluentes emergentes no lodo gerado e aos sedimentos. Isso significa que os contaminantes não são degradados, são apenas transportados do efluente líquido para a fração sólida, denominada por lodo. Ocasionalmente um deslocamento desses complexos orgânicos para o solo devido à disposição final do lodo em aterros sanitários (SENTA et al. 2013; JELIC et al. 2011; ESCHER, 2012)

A ineficiência de remoção destes fármacos, se deve principalmente à sua complexa estrutura molecular, sua reduzida concentração no efluente e sua alta solubilidade em água (JELIC et al. 2011; JONES, 2005). Um outro agravante para a evidência deste problema emergente se deve ao fato de que as estações não foram projetadas para a remoção destes microcontaminantes resistentes, como os antibióticos (ANJALI, 2019).

A importância da degradação dos fármacos, principalmente antibióticos, durante o tratamento dos efluentes se deve a consequente resistência bacteriana, em que seus genes resistentes antimicrobianos são capazes de deslocar entre populações de bactérias e se manifestar nas espécies patogênicas devido a seu perfil horizontal de transferência genética (WRIGHT, 2012).

3.5. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Diante dos fatos expostos, em que há um crescimento mundial no consumo de fármacos e os sistemas de tratamento de efluentes não possuem total capacidade de remover os contaminantes orgânicos derivados, os processos oxidativos avançados (POA) estão entrando em evidência, devido a sua capacidade de degradar quimicamente a matéria orgânica a partir da geração e uso de agentes transitórios com alto poder oxidante (ARAÚJO et al. 2016; TARR, 2003).

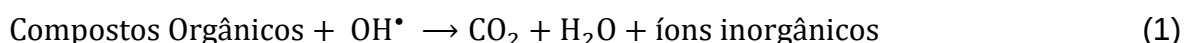
Os processos oxidativos avançados consistem em técnicas de degradação baseados no uso do radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) que pode ser gerado *in situ* a partir de oxidantes fortes, como por exemplo peróxido de hidrogênio e ozônio. Estes são capazes de remover completamente ou parcialmente as moléculas orgânicas, devido à alta reatividade e a baixa seletividade reacional do radical hidroxila gerado a partir deles (MARCELINO, 2015; OLLER et al. 2011). O alto poder oxidante deste radical está exposto na Tabela 6, que apresenta os potenciais de diversos agentes oxidantes.

Tabela 6. Potencial de oxidação de agentes oxidantes padrões.

Agente Oxidante	Potencial Redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Adaptado de TEIXEIRA E JARDIM (2004)

Destaca-se, na Tabela 6, o alto potencial de redução do radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), superior ao do cloro e ozônio, que são usualmente aplicados nas estações de tratamento de esgoto, sendo apenas inferior ao flúor. Devido à alta reatividade e sua baixa seletividade reacional, o POA consegue alcançar uma alta taxa de mineralização dos poluentes orgânicos, convertendo a massa de carbono orgânico em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos, a Equação 1 exemplifica o processo (BARRERA-DÍAZ, 2014; OTURAN; AARON, 2014).



Os sistemas que utilizam processos oxidativos avançados também apresentam como vantagem a capacidade de serem acoplados a outros sistemas de pré e pós tratamento, sendo altamente versátil para atender os interesses do sistema e da jusante do curso do efluente. Essa flexibilidade de aplicações dos processos oxidativos avançados é ocasionada pela vasta gama de aplicabilidade de usos de herbicidas, agrotóxicos, corantes, entre outros, devido à alta reatividade do radical hidroxila, pouca seletividade e diversos meios de geração (BARRERA-DÍAZ, 2014; SHAHIDI et al. 2015).

A versatilidade da utilização dos POA também apresenta algumas vantagens em relação aos métodos clássicos de tratamento, como a conversão de complexos compostos orgânicos em compostos mais simples, como o CO_2 e H_2O e a capacidade de execução com efluentes com baixas cargas orgânicas (ppb). Além disso, são aplicáveis para substâncias refratárias que não são totalmente removidas pelos tratamentos biológicos, não há geração de lodo e assim não necessita de tratamento posterior para a disposição final e possibilitam tratamento *in situ*. Por fim, apresentam a decomposição dos reagentes empregados como oxidantes que possuem menor potencial de impacto ao meio ambiente (AMETA et al. 2013; POYATOS et al. 2010; MOTA et al. 2008)

A associação dos POA com os processos biológicos tem o potencial de cobrir lacunas de descontaminação das substâncias recalcitrantes dos efluentes, majoritariamente antibióticos, diminuindo efeitos ecotoxicológicos (LIU et al. 2018). O

custo econômico das operações também sofreria influências devido ao menor empreendimento financeiro da aplicação do POA quando comparado a utilização de membranas de filtração e adsorção em carvão ativado (HANSEN et al. 2016).

Entretanto, para essa reunião alcançar proveito das vantagens dos dois tratamentos, uma análise da biodegradabilidade da mistura dos produtos gerados no decorrer do tratamento tem que ser desempenhada. Devido à baixa bioacumulação ser acarretada pela alta biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes presentes no efluente. A escala do volume de tratamento também deve ser estudada devido a maioria dos estudos de degradação com POA serem feitos tratando fármacos isolados em um fluxo controlado, o que destoa da imensa maioria das ETEs em que há um alto volume e uma série de fármacos no efluente (VILAR et al. 2012; STOLTE et al. 2012; DE ARAÚJO E SCHNEIDER, 2008; MONTEAGUDO et al. 2013).

Os processos oxidativos avançados podem ocorrer de duas maneiras, em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos, sendo o primeiro ocasionado por espécies de alto poder oxidante, como peróxido de hidrogênio ou ozônio e o segundo, empregando materiais semicondutores, em que as reações ocorrem na superfície do eletrodo. Os principais métodos são expostos pela Tabela 7 (AMORIM et al. 2013).

Tabela 7. Sistemas de processos oxidativos avançados.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
UV	H ₂ O ₂	Fotoeletro-Fenton	Eletroquímico
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ / H ₂ O ₂	Fotoeletroquímico	Eletro-Fenton
O ₃ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	TiO ₂ /O ₂ /UV	
UV/Ultrassom		TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	

Fonte: Adaptado de TROJANOVICZ et al. (2018) e HUANG et al. (1993)

Observa-se na partir da Tabela 7 que a grande presença de H₂O₂ como reagente principal em vários sistemas dos POA indicando uma grande aplicabilidade nos processos com a finalidade de gerar o radical hidroxila. O peróxido de hidrogênio pode ser gerado ao meio de reação diretamente ou gerado *in situ*, sendo este último mais vantajoso (MOREIRA, 2019).

3.5.1. Sistemas Heterogêneos

Ao contrário dos sistemas homogêneos, os sistemas heterogêneos apresentam catalisadores semicondutores na forma sólida. A partir desses catalisadores, a velocidade de reação aumenta fazendo com que haja um equilíbrio químico de forma mais rápida e harmonicamente, sem alteração química, sendo denominadas de reações catalíticas (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

Para isso, os catalisadores se baseiam em duas regiões de energia, a banda de valência (BV), que é a região com energia mais baixa, ocasionado pelo impedimento do movimento livre dos elétrons. A outra região de energia é a banda de condução (BC), que possui caráter de energia maior quando comparado à banda de valência, por possuir uma área onde o elétron tem mobilidade para criar condutividade elétrica. Os catalisadores podem ser classificados de acordo com sua condutividade elétrica (DE LUCA, 2013).

Não condutores: Existe uma descontinuidade elevada entre as bandas, não havendo condução elétrica.

Condutores: Não há separação entre banda de valência e banda de condução.

Semicondutores: Há uma separação entre a banda de valência e a banda de condução, porém não considerável, não limitando os elétrons a conduzir eletricidade.

Como exemplo para catalisadores, tem-se o TiO_2 , mais comumente utilizado para degradar compostos orgânicos presentes em águas residuárias, podendo ser aplicado também compostos como: ZnO , Fe_2O_3 e SiO_2 (TEIXEIRA E JARDIM, 2004; MARTINS; NUÑEZ; LANZA, 2017).

A principal vantagem do sistema heterogêneo decorre da possibilidade de remover o catalisador na forma sólida sem a necessidade de um tratamento, como a remoção do Fe^{2+} , em que o ajuste de pH, convertendo para o meio básico, provoca a oxidação desta substância para $\text{Fe}(\text{OH})_2$, possibilitando o descarte do efluente. Entretanto, isso envolve o custo do ajuste do pH para o meio básico e a neutralização para descarte como contraponto deste sistema (MARTINS; NUÑEZ; LANZA, 2017).

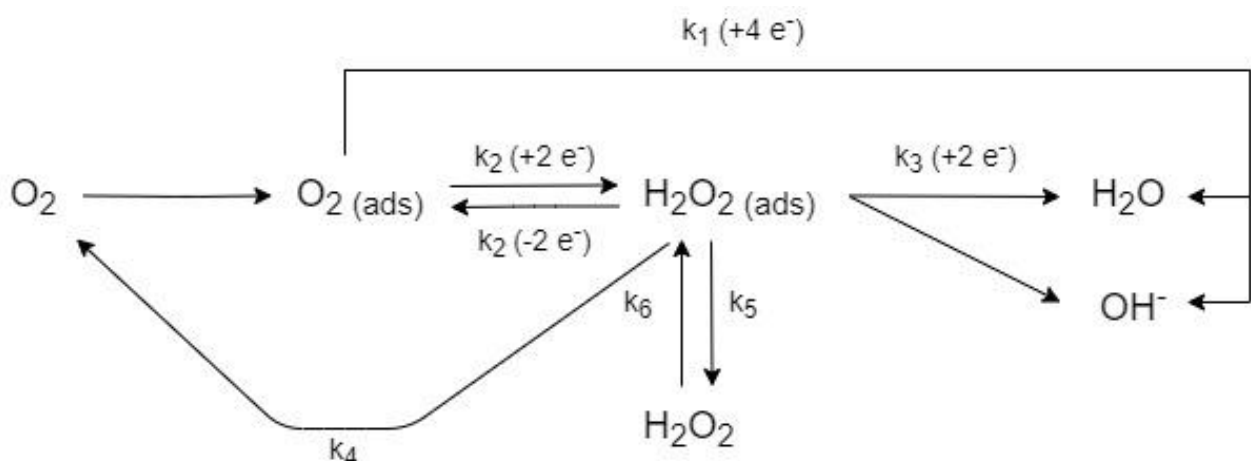
3.5.2. Sistemas Homogêneos

Os sistemas homogêneos de processos oxidativos avançados se baseiam na degradação sem um catalisador sólido presente, ocorrendo a oxidação pela geração *in situ* do radical hidroxila. Podendo ser associado a outros sistemas, como a fotólise direta que utiliza radiação UV, que devido a sua emissão de energia elevada tem a capacidade de degradar compostos orgânicos. Somente o UV, a capacidade de degradação é menos satisfatória quando comparado a outros métodos, entretanto quando acoplado este sistema de fotólise a outros processos de degradação, como H_2O_2 e O_3 , se torna mais qualificado em questão de eficiência degenerativa (TEIXEIRA E JARDIM, 2004; DANTAS, 2006).

3.6. H_2O_2 por processos eletroquímicos

A reação eletroquímica se baseia na produção de espécies com uma capacidade oxidante altamente elevada ou espécies altamente redutoras *in situ*, como o peróxido de hidrogênio, assim este produto gerado tem como capacidade de degradar o poluente. As possíveis rotas dos processos de reações de redução do oxigênio que podem ter como resultante a água ou o peróxido de hidrogênio estão esquematizadas por meio da Figura 4.

Figura 4. Reação de redução do oxigênio (RRO) de forma indireta



Fonte: Adaptado de WANG (2006)

A reação de redução do oxigênio (RRO) é responsável pela geração eletroquímica de peróxido de hidrogênio, provendo-se de duas rotas: o de quatro elétrons ou direta, em que água é produzida, e o de dois elétrons em que pode

ocorrer a rota da geração de peróxido de hidrogênio, que pode difundir para o seio da solução, sendo está a rota pretendida na reação. Entretanto, o peróxido de hidrogênio pode reduzir novamente, via mais dois elétrons, gerando água (VALIM, 2013).

A reação de quatro elétrons, em meio ácido, tem como subproduto a água, exposta pela Equação 2 e pela constante k_1 da Figura 4, enquanto em meio básico, o subproduto é o OH^- , como demonstra a Equação 3. (TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005; MOREIRA, 2019).



A reação via dois elétrons, em meio ácido, tem como primeira fase a produção de H_2O_2 , representado pela constante k_2 da Figura 4 e exposta pela Equação 4, que pode ser reduzido a uma etapa consecutiva, a partir da Equação 5, e gerar água ou decorrer uma decomposição química, pela Equação 6 (TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005).



Enquanto no meio básico, a reação via dois e^- ao invés de peróxido de hidrogênio, os produtos gerados são superóxido de oxigênio e o radical superóxido de hidrogênio, segundo a Equação 7, que pode ocasionar a geração de OH^- , exposta pela Equação 8, ou também sofrer decomposição química e ocorrer a Equação 9 (LIMA, 2019; MOREIRA, 2019).



A produção de peróxido de hidrogênio por processos eletroquímicos via RRO, permite a geração deste composto *in situ*, evitando logística e seu consequente armazenamento e manejo, que podem acarretar riscos para os envolvidos nestes processos e para o próprio reagente. A geração *in situ* de H_2O_2 é de grande interesse para o tratamento de efluentes aquosos que contêm poluentes emergentes, como os fármacos, devido a um melhor controle da concentração de H_2O_2 (FORTI, 2007; MOREIRA, 2019).

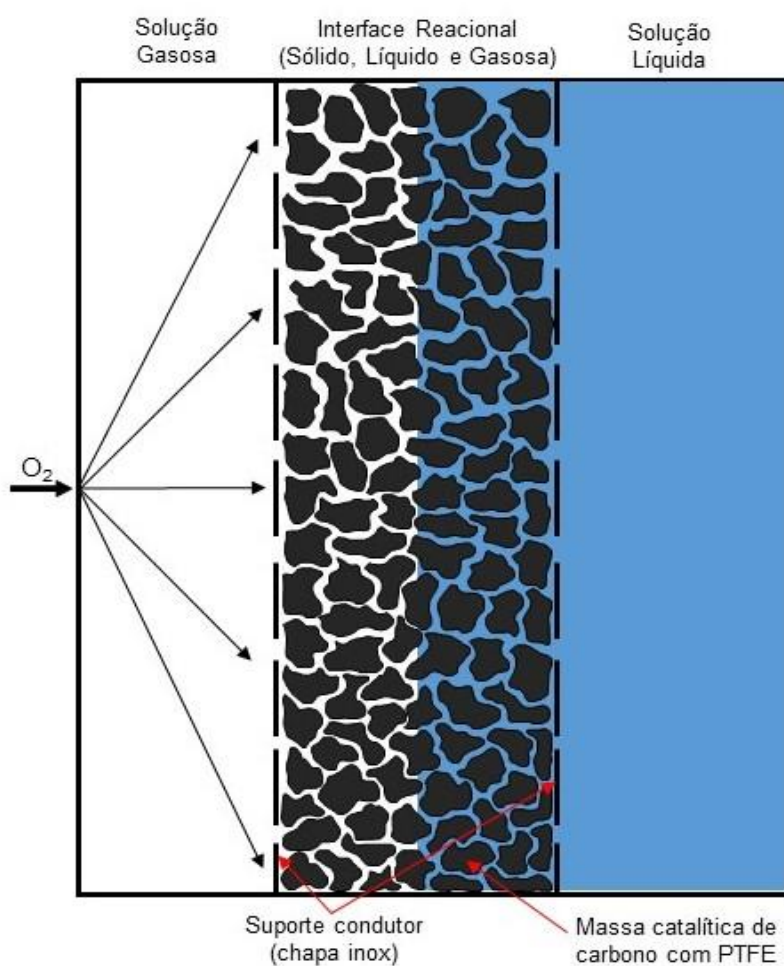
A eficiência da reação de redução do oxigênio está diretamente ligada a corrente aplicada e a superfície do eletrodo, assim como o fornecimento de oxigênio, por causa da baixa solubilidade deste gás em um meio aquoso. A utilização do eletrodo de difusão gasosa (EDG) como eletrodo de trabalho diminui esta contenção reacional devido a sua alta porosidade e proveitosa área ativa de contato elétrico, potencializando a RRO. Uma característica importante dos EDG é a sua capacidade não limitante de ser empregado com gases de qualquer concentração no meio (ROCHA et al. 2012).

3.7. EDG

Os Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG) são constituídos de uma massa condutora composta de carbono amorfo em conjuntura com politetrafluoretileno (PTFE), caracterizando essa matriz condutora com uma fase hidrofóbica, garantindo que não haja inserção de solução, comprometendo a estrutura e o meio eletroquímico, enquanto sua fase hidrofílica proporciona a reação dos catalisadores com a solução (ROCHA et al. 2012). A construção do EDG dispõe de duas chapas metálicas de aço inox nas superfícies externas responsáveis por promover o transporte da corrente elétrica para a produção de peróxido de hidrogênio *in situ* (SILVA, 2014).

Os EDG desempenham uma função como base para reações eletroquímicas, propiciando contato entre os reagentes e oferecendo remoção dos produtos de reação, a partir da sua grande área ativa que proporciona integração dos reagentes gasosos no meio reacional catalítico, promovendo uma eficiência reacional da RRO. Uma característica importante dos eletrodos de difusão gasosa é sua capacidade não limitante de ser empregado com gases de qualquer concentração no meio. (MOREIRA, 2019). Tem-se a Figura 5 representando esquematicamente o eletrodo de difusão gasosa.

Figura 5. Desenho esquemático da estrutura interna e externa de um EDG.



Fonte: Adaptado de MOREIRA (2019) e BARROS (2014)

A porosidade e permeabilidade seletiva do eletrodo de difusão gasosa garantem a ele uma natureza altamente propícia a reações eletroquímicas, disponibilizando uma variedade de canais, importante para uma alta e eficiente absorção de gases pela sua estrutura. Isto ocorre devido a numerosas partículas

catalíticas presentes dentro do eletrodo de difusão gasosa, que são responsáveis pelo sítio ativo em que ocorre a RRO, cenário possibilitado pela não absorção do líquido da solução pela atuação do PTFE (HARRINGTON et al. 1999).

O carbono atua como um eletrodo (cátodo) para a reação de redução do oxigênio via 2 elétrons na produção do peróxido de hidrogênio, este material é comumente escolhido para essa função devido a seu baixo custo, além de outras vantagens, como resistência à corrosão e fácil usabilidade. O Carbono Printex L6 é geralmente mais utilizado nos EDGs devido sua maior eficácia de geração de H₂O₂ quando comparado a outros tipos de carbono como Vulcan XC-72, em virtude da sua hidrofiliabilidade superior e maior presença de grupos funcionais oxigenados em sua superfície (MORAES et al. 2016; MOREIRA, 2019).

Além dos fármacos, como o antibiótico estudado neste trabalho, o Grupo de Processos Eletroquímicos Ambientais – USP São Carlos também realiza estudos de degradação de pesticidas, corantes e herbicidas empregando eletrodos de difusão gasosa (ROCHA et al. 2012).

3.8. Processos de Degradação

3.8.1. Oxidação Anódica (OA)

O processo de degradação anódico do contaminante se baseia na oxidação anódica e/ou catódica sem a formação de peróxido de hidrogênio *in situ*, para isto utiliza-se N₂ ao invés de O₂ (BARROS, 2014), quando utilizamos o eletrodo de difusão gasosa. Na oxidação anódica a degradação do antibiótico é baseada na transferência de elétrons no sítio da superfície do eletrodo, ocorrendo a geração de radicais hidroxilas como intermediários da oxidação da água na superfície dos ânodos, como mostra a Equação 10 disposta, em que o M(OH•) representa o radical hidroxila na superfície do ânodo (BATISTA, 2011; MARSELLI et al. 2003).



Como ânodo, é comumente utilizado os eletrodos Dimensionalmente Estáveis (do inglês, Dimensionally Stable Anodes, DSA) e Diamante Dopado com Boro (DDB). O DSA é constituído por um suporte metálico com resistência mecânica, como o titânio. A principal vantagem deste eletrodo é seu custo acessível e seu caráter ativo na reação e sua estabilidade reacional (ALVES et al. 2012). O DDB possui como vantagens: uma grande janela eletroquímica, alta estabilidade, resistência em meios agressivos e o seu caráter também ativo (BATISTA, 2011).

Estuda-se este processo em análises de degradação empregando POA para verificar a influência dos contra eletrodos na remoção dos contaminantes concomitante a geração do peróxido de hidrogênio via eletrodos de difusão gasosa, para que assim seja possível considerar a eficiência final do processo, sendo esperada uma baixa eficiência de degradação devido a capacidade inferior de degradação, visto que esse processo ocorre apenas em decorrência do contato dos contaminantes na superfícies destes eletrodos, dependendo das dimensões do sistema para propiciar as reações paralelas.

3.8.2. UV

A fotólise direta, simbolizada por UV, se baseia no fornecimento de energia por meio de radiação ultravioleta no efluente em que os poluentes estão inseridos por meio de lâmpadas, que emitem radiação com um comprimento de onda entre 100 e 400 nm. O comprimento de onda da radiação ultravioleta está entre a luz visível e os raios-X (WRIGHT e CAIRNS, 1998). O processo de degradação é baseado na absorção da radiação incidente pelo poluente que se estabelece a partir do estado excitado da molécula, ou seja, quando a radiação é suficiente para inabilitar as ligações químicas dos compostos quando a energia provinda dos fótons supera a energia da ligação (AVISAR; LESTER; MAMANE, 2010; MARTINI et al. 2018).

Este processo pode ocorrer diretamente, quando a própria radiação é capaz dissociar a molécula ou indiretamente, quando há a produção de espécies reativas fortes devido a presença de compostos inseridos naturalmente no efluente (ALHARBI et al. 2017; FATTA-KASSINOS; VASQUEZ; KÜMMERER, 2011). No processo direto, devido à isolada atuação da radiação UV, a eficiência de

degradação do efluente é consideravelmente baixa quando comparada com outros processos que utilizam o radical hidroxila, em função disso, o processo UV é usualmente associado a outras técnicas como H_2O_2 , O_3 e Fe^{+2} (VASCONCELOS; GOMES, 2009; MARTINI, 2018).

A radiação UV pode ser segmentada dentro da sua faixa de comprimento de onda, sendo as divisões: UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315), UV-C (200-280 nm) e UV-V (40-200 nm). As lâmpadas que utilizam a faixa pertencente à divisão UV-C são as usualmente utilizadas para aplicação de UV em efluentes devido a seu poder de degradação das bactérias (BLANCO; MALAT, 2003).

A técnica UV tem sido aplicada progressivamente na remoção de contaminantes em efluentes por causa de seu baixo custo, baixa formação de subprodutos, fácil instalação e remoção (PEREIRA et al. 2007; LI; BLATCHLEY III, 2009). Uma considerável parcela dos fármacos dispõe de anéis aromáticos, grupos funcionais ou heteroátomos que proporcionam assimilação de radiação UV, ocasionando na susceptibilidade em atingir o estado excitado e alterar sua forma química, os antibióticos são uma das classes mais passíveis ao processo de degradação por fotólise (PRADOS-JOYA et al. 2011; BAENA-NOGUEIRAS; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN, 2017).

3.8.3. H_2O_2

O H_2O_2 desempenha papel de precursor do radical hidroxila, agente responsável pela eficiência da degradação, que, segundo a Tabela 6, tem como potencial 1,78 V vs EPH, apresentando assim uma oxidação por si só fraca. A Equação 4 demonstra a reação de geração deste radical via RRO, e Equação 11 representa a quebra desta molécula em que o radical hidroxila é originado quando sofre ação de catalisadores (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).



O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado em diversas concentrações, adicionado no sistema reacional ou gerado eletroquimicamente através de oxigênio

dissolvido em um meio ácido (TEIXEIRA E JARDIM, 2004). Neste estudo apresentado, o peróxido de hidrogênio foi gerado *in situ* a partir dos eletrodos de difusão gasosa.

3.8.4. H₂O₂/UV

Um dos processos mais utilizados nas recentes pesquisas de degradação utilizando processos oxidativos avançados é a associação da fotólise com a produção de peróxido de hidrogênio. Por acoplar os dois métodos distintos, possui uma maior eficiência de remoção dos poluentes emergentes. A aplicação de UV proporciona a clivagem da molécula de H₂O₂, gerando duas moléculas do radical hidroxila, representado pela Equação 12 (ARAUJO et al. 2016; CHEN et al. 2006).



O pH elevado do meio pode propiciar o sequestro dos radicais hidroxilas por parte dos íons carbonato, gerando o radical hidroperoxíla, que possui um potencial de oxidação menor. Ao mesmo tempo, a concentração inicial de peróxido de hidrogênio gerada *in situ* também é relevante devido ao seu excesso gerar um consumo dos radicais hidroxilas, diminuindo a eficiência do processo de degradação como verifica-se pelas Equações 13, 14 e 15 (LIMA, 2019).



O peróxido de hidrogênio é um oxidante de fácil obtenção e uma fonte efetiva de radical hidroxila, ao combinar o sistema com peróxido de hidrogênio e UV, o sistema ganha eficiência na geração do radical hidroxila, devido à potencialização que o UV acarreta no processo, contudo o cálculo de reagente oxidante deve ser

feito cuidadosamente, devido às reações competitivas que inibem a remoção dos contaminantes orgânicos (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001). A técnica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ também é propiciada devido à estabilidade térmica do peróxido de hidrogênio e alta solubilidade em água, além disso, qualquer vestígio de H_2O_2 influencia na biodegradabilidade dos efluentes (DANESHVAR et al. 2004; PEREIRA, 2007).

A escolha da faixa que provém o UV também possui alta influência no processo, devido ao comprimento de onda maximamente absorvido pelo peróxido de hidrogênio ser em 254 nm, somente a radiação da faixa UV-C é capaz de alcançar este comprimento de onda, tornando está a única utilizável para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (MANENTI, 2013). As lâmpadas de mercúrio de baixa pressão são as mais utilizadas devido seu valor mais acessível, emitindo radiação na faixa de 200 a 300 nm, quando comparadas às lâmpadas de mercúrio dopadas de xenônio que emitem radiação na faixa de 210 e 240 nm (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; MELO, 2009).

Uma recente pesquisa indicou a influência da onda UV no processo de degradação da ofloxacina, utilizando peróxido de hidrogênio acoplado ao processo UV, comparando os comprimentos de onda de 254 nm e 365 nm, aferindo a degradação de 94% e 26% respectivamente, verificando que o comprimento de onda de 254 nm é capaz de fornecer mais energia, ocasionando na maior geração do radical hidroxila, responsável pela maior fração da degradação do fármaco (LIN et al. 2016).

3.8.5. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$

O sistema que utiliza Fenton (Fe^{+2}) combinado com H_2O_2 tem seu conceito baseado na decomposição do H_2O_2 , em meio ácido, catalisada pelo íon Fe^{2+} , sendo uma reação breve, apresentada pela Equação 15 (TEIXEIRA E JARDIM, 2004). A combinação do íon de Fe (II) com peróxido de hidrogênio possui um caráter simples e benéfico, devido à abundância do elemento ferro além da sua não toxicidade em combinação com o fácil manuseio do H_2O_2 e sua condição de não causar impacto ao meio ambiente (ANDREOZZI et al. 1999).



O processo Fenton é altamente influenciado pelo pH do meio, com o melhor cenário propiciado pela faixa de pH entre 2,0 e 4,0. A diminuição de eficiência acima deste valor de pH se deve à geração e precipitação de Fe na forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$, comprometendo a geração do radical hidroxila. Em contrapartida, o pH inferior a 2,0, ocasiona na produção de outras espécies mais complexas de ferro que tem o tempo de reação maior com o peróxido de hidrogênio além da formação do íon H_3O_2^- , que não favorece a produção de $\text{OH}^\bullet$ (RIBEIRO, 2009).

As reações em sequência entre Fe(II) e Fe(III) prosseguem enquanto houver peróxido de hidrogênio residual, a não ser que as reações suplementares gerem óxidos e hidróxidos de ferro não solúveis, sujeito a condição de pH do meio ou que o Fe reaja com um composto e não fique mais disponível para o processo (AMORIM, 2007). As reações ocasionadas entre as moléculas de Fe^{2+} , Fe^{3+} e H_2O_2 são evidenciadas a partir das Equações 16, 17, 18 e 19.



Quando não há substrato presente na solução, verifica-se a oxidação dos radicais gerados através de uma molécula de Fe(II), expostas pelas Equações 20 e 21 (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).



A degradação do contaminante aplicando Fenton necessita um cálculo cuidadoso dos reagentes para que a eficiência seja aferida de maneira satisfatória variando para cada efluente. A concentração de ferro inserida influencia a cinética da reação, enquanto a quantidade de peróxido de hidrogênio gerado ou aplicado interfere diretamente na eficiência de remoção do poluente. Quando há desbalanço das quantidades necessárias, pode haver reação com os radicais hidroxila. Além disso, a utilização de ferro causa a produção residual de sais de ferro, necessitando remoção posterior (RIBEIRO, 2009; TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

A aplicabilidade em processos de escalas maiores com efluentes com composições variadas acarreta no obstáculo do cálculo da concentração de ferro a ser empregada, principalmente com efluentes de zonas industriais que possuem uma carga orgânica elevada (BIANCO, 2011). A partir desta prerrogativa, processo Fenton tem sido frequentemente aplicado no processo de tratamento de diversos tipos de poluentes, entre eles antibióticos, herbicidas e corantes (DE LUCA, 2013) principalmente como pré tratamento, devido a seu baixo custo e alta eficiência, diminuindo a DQO do efluente para o tratamento biológico (PHAN et al. 2010; LOFRANO et al. 2003).

3.8.6. H₂O₂/UV/Fe⁺²

Quando um reator de Fenton sofre irradiação por uma fonte ultravioleta (UV), este processo é denominado Foto-Fenton, baseado na associação do processo Fenton com UV. A união dos três processos em forma de um sistema faz com que a eficiência do processo de degradação atinja melhores valores em relação a produção de OH[•], através da aplicação da fotólise direta na reação Fenton (TEIXEIRA E JARDIM, 2004; RATHI et al. 2003). As reações mais notáveis do processo Foto-Fenton estão demonstradas pelas Equações 22, 23, 24 e 25.



Além das vantagens descritas anteriormente, ocasionadas pelo processo Fenton, como o baixo valor econômico dos reagentes e seu baixo impacto residual ao meio ambiente, o processo Foto-Fenton apresenta como vantagem maior eficiência de degradação dos contaminantes presentes no efluente em função da incidência UV. Contudo, esta técnica possui um consumo maior de energia devido a utilização de radiação UV além do custo material que a lâmpada UV-C específica acarreta (NOGUEIRA et al. 2009; MARCELINO, 2015).

O balanceamento das concentrações dos reagentes também é essencial para uma eficiência e benéfica economicamente no Foto-Fenton (SANTOS-JUANES, 2011). Diferentemente do processo Fenton, o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio possui mais influência nas reações do que o acréscimo de Fe^{+2} devido à interação reacional do H_2O_2 com o UV, produzindo hidroxila como relatado pela Equação 25 (ARSLAN, 1999). Nesta técnica, o UV também deve ter sua dose de radiação controlada.

O controle do pH do meio reacional também é indispensável neste processo, assim como no Fenton, com o valor ideal na faixa de pH entre 2 e 4, valores maiores que isso propiciam a geração de hidróxido insolúvel e demasiadamente menor acarretando em sequestro de radicais hidroxilas, perdendo eficiência, se fazendo necessário a correção do pH para o retorno deste efluente para os corpos hídricos, e assim estabelecendo limites de custos para essas correções de pH em grandes escalas, principalmente para indústrias (NOGUEIRA et al. 2007; MARCELINO, 2015).

O processo Foto-Fenton já possui casos de aplicação em contaminantes emergentes, efluentes industriais de baixo fluxo, herbicidas, e alguns antibióticos como amoxicilina, paracetamol e ibuprofeno (DE LUCA, 2013). Diversos estudos de degradação comparando Fenton e Foto-Fenton indicam mineralizações superiores dos contaminantes para o Foto-Fenton, ocasionadas pela utilização da radiação ultravioleta na potencialização da geração dos radicais e pela ação de fotólise direta (MARCELINO, 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apontados os processos envolvidos para o estudo de degradação do fármaco, com a elaboração do eletrodo de difusão gasosa (EDG),

montagem da célula eletroquímica, montagem do reator de fluxo em batelada, estudo de geração de peróxido de hidrogênio e das análises referentes à degradação do princípio ativo ofloxacina, com todos os processos de degradação utilizados no estudo.

4.1. Produção do eletrodo de difusão gasosa (EDG)

A elaboração do EDG é constituída das etapas de desenvolvimento da massa base de carbono com a posterior fixação das chapas perfuradas de aço inox que recobrem as faces do EDG com o objetivo de desempenhar o contato elétrico.

4.1.1. Preparação da massa base de carbono do EDG

A massa eletródica foi preparada com 40 g de pigmento gráfitico condutor Printex 6L em dispersão com água ultrapura na quantidade de 250 mL, que sob 20 minutos de agitação, ficasse homogeneizada. Em seguida, foi adicionado 44,3 g de politetrafluoretileno (PTFE, dispersão de 60%) que age como um aglomerante hidrofóbico e, nessa quantidade, representa 40% da massa final do eletrodo. Após isso, prosseguiu-se a agitação durante mais 40 minutos para que, posteriormente, a suspensão fosse filtrada a vácuo.

Ao final do preparo da massa, determinou-se a umidade desta, dispondo-a em uma estufa a 120°C durante 180 minutos. Foi possível verificar a diferença entre o valor da massa úmida anterior e da massa seca resultante. Sendo possível, assim, calcular a quantidade de massa úmida a ser pesada para resultar 8 g de massa seca, necessária para confecção do eletrodo de difusão gasosa.

4.1.2. Confecção do EDG

Após o cálculo de massa úmida necessária para obter 8 g de eletrodo, realiza-se uma secagem a 120 °C durante 40 minutos na estufa, a fim de se obter o ponto da curva de secagem da massa com melhor desempenho. Em seguida, a massa catalítica seca foi colocada em um molde específico entre 2 chapas de aço inox perfuradas em ambas as faces, sendo posteriormente disposta sob pressão de 11,5 toneladas a uma temperatura de 290 °C durante o período de 2 horas e retirada depois de arrefecer até temperatura ambiente. A Figura 6 ilustra uma fotografia da

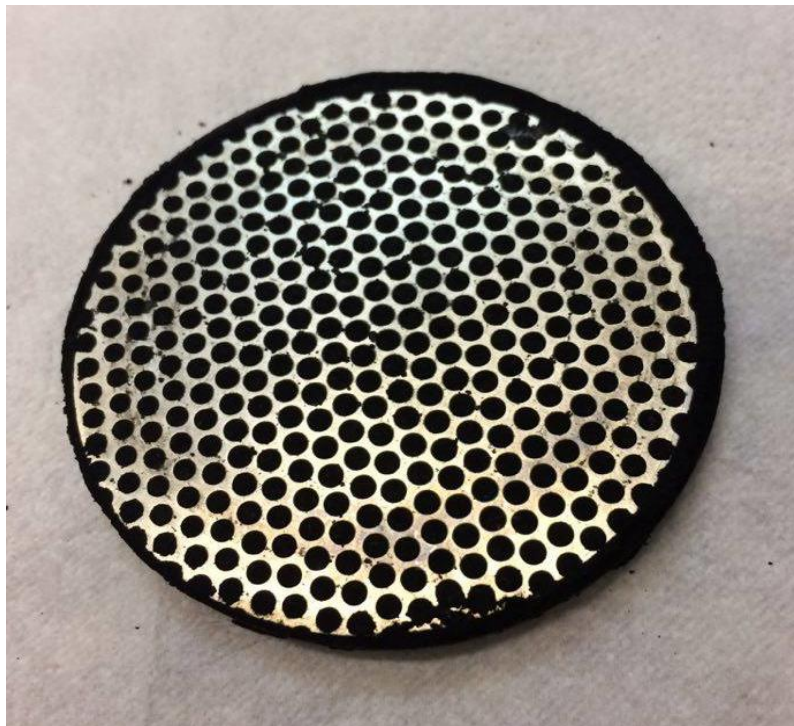
prensa que aplica a pressão e a temperatura para formar o EDG, e a Figura 7 com o EDG resultante do processo, elaborado no laboratório do GPEA na USP.

Figura 6. Prensa utilizada para confecção do EDG.



Fonte: Autoria própria

Figura 7. EDG com chapa de aço inox finalizado.



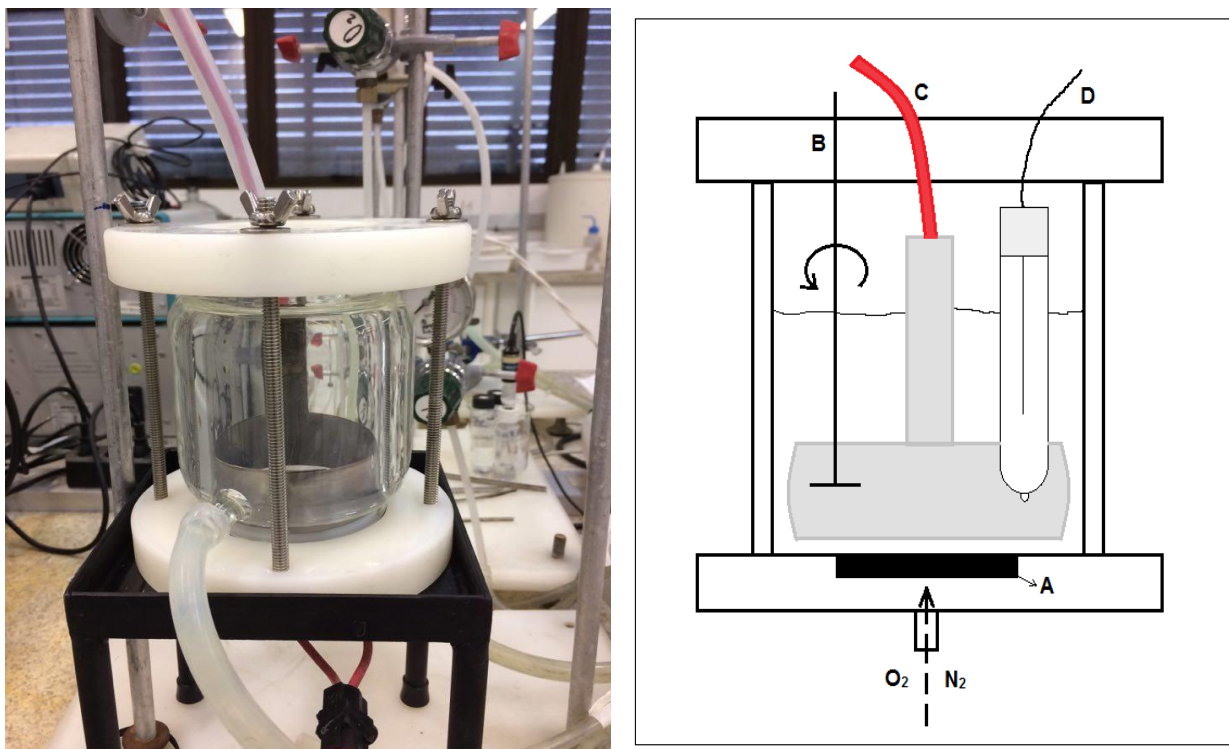
Fonte: Autoria própria

4.2. Instalação da célula eletroquímica de bancada

A célula eletroquímica de bancada, utilizada para análises de estudo de geração de peróxido de hidrogênio, é constituída de uma célula de vidro de compartimento único, na qual são posicionados o eletrodo de difusão gasosa (EDG) como eletrodo de trabalho, fixado na base da célula, o contra eletrodo de platina, o eletrodo de referência de Ag/AgCl e um agitador mecânico com a função de homogeneizar a solução dentro da célula. A célula está figurada e esquematizada respectivamente na Figura 8.

É possível notar, também, na esquematização, a inserção do gás oxigênio por meio de um condutor acoplado ao EDG, com pressão de 0,2 bar durante o experimento. O nitrogênio também pode ser inserido pela canalização para experimentos anódicos e estudos voltamétricos (voltametria cíclica e varredura linear).

Figura 8. Fotografia da célula eletroquímica de bancada e esquema em corte da célula.



Fonte: Autoria própria

O esquema da célula eletroquímica de bancada está simbolizado pelas letras A, B, C e D. A, é referente ao Eletrodo de Difusão Gasosa (EDG) disposto na base da célula; B para o agitador mecânico para homogeneização da solução; C para o contra eletrodo de platina também imerso na solução; D para o Eletrodo de referência imerso na solução e por fim, no fundo da célula há a inserção do gás (O_2 e N_2).

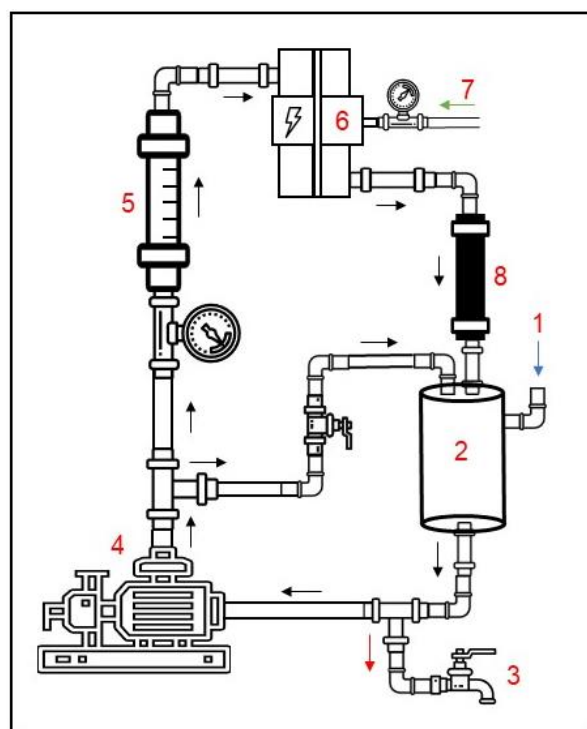
Junto à célula eletroquímica de bancada, são acoplados um multímetro, a fim de medir a real voltagem do experimento para cada densidade de corrente aplicada e um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 30 da AutoLab que gera a corrente aplicada no eletrodo de difusão gasosa para os casos de voltagem menores que 20V, devido à capacidade máxima do equipamento. Quando este valor é excedido, é utilizada uma fonte Instrutherm modelo FA-2030 que tem capacidade de manipular voltagens maiores e, neste caso, também se acopla um outro multímetro a fim de aferir a real corrente fornecida para o sistema.

4.3. Instalação do reator de fluxo em batelada

O sistema do reator de fluxo em batelada, utilizado para estudo de geração de peróxido de hidrogênio e para o processo de degradação do fármaco ofloxacina, é composto por um conjunto que possui o reator, em que eletrodo de difusão gasosa é acoplado junto com o contra eletrodo com uma canalização que transmite o gás. Junto ao reator, um sistema de recirculação que fornece o fluxo em batelada com auxílio de uma bomba hidráulica ligado a uma fonte modelo Instrutherm FA-2030, responsável pela geração de corrente elétrica.

Um multímetro e um amperímetro também estão ligados ao sistema, a fim de se propiciar maior exatidão nas voltagens e correntes respectivamente fornecidas durante o experimento. A Figura 9 retrata uma fotografia do reator de fluxo em batelada construído pelo GPEA – USP/São Carlos e a esquematização do reator e seu funcionamento para maior detalhamento de sua funcionalidade.

Figura 9. Fotografia do reator de fluxo em batelada utilizado e esquema dos componentes com fluxo de funcionamento.



Fonte: Autoria própria

Na esquematização, o funcionamento do reator é exemplificado por meio de setas, indicando o sentido do fluxo com a numeração das etapas. Sendo o número 1 o local de inserção do efluente com a ofloxacina diluída e pH ajustado para 3,0, seguindo para o reservatório indicado pelo número 2. O fluxo prossegue para a bomba hidráulica indicada pelo número 4, neste caminho está disposta a torneira (número 3) utilizada para escoamento do efluente para a substituição, a bomba direciona o fluxo para o controlador de vazão, indicado pelo número 5.

Após a passagem pelo controlador de vazão, o fluxo é direcionado para o reator eletroquímico, apontado pelo número 6, onde está disposto o eletrodo de difusão gasosa (EDG) e o DSA, que atua como contra eletrodo, no reator há conexão da corrente aplicada e a inserção de gás (O_2 ou N_2) na reação (número 7). Por fim, o fluxo é direcionado para a lâmpada UV (número 8) quando há aplicação da fotólise, ela é ativada e consequentemente o fluxo retorna a etapa inicial completando o ciclo, caracterizando como um reator eletroquímico de fluxo em batelada.

4.4. Quantificação de H_2O_2

O estudo prevê uma análise prévia de geração de peróxido de hidrogênio na célula eletroquímica aplicando no eletrodo de difusão gasosa as densidades de corrente de 10, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 $mA.cm^{-2}$, com o objetivo de estudar a melhor alternativa para nortear a segunda etapa do estudo de geração de peróxido de hidrogênio no reator de fluxo em batelada.

A partir disso é realizado um outro estudo com a densidade de corrente mais eficiente aferida na etapa da célula eletrolítica, escolhendo uma densidade maior e uma maior precisão da escolha da densidade de corrente aplicada na degradação do fármaco.

Os teores de H_2O_2 eletrogerado foram determinados adicionando alíquotas de 0,5 mL das eletrólises em 4 mL do complexante $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ $2,4.10^{-3} mol.L^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 mol.L^{-1}$ ($\lambda = 350 nm$), às quais foram analisadas no espectrômetro de UV-Vis a fim de determinar o teor de peróxido de hidrogênio produzido em relação ao tempo, visto que a reação gerada entre o complexante e o H_2O_2 possui uma cor

amarelada (peroximolibdato). As análises espectrofotométricas foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-VIS Cary-50 da Varian Inc.

4.5. Métodos analíticos

Grande parcela dos fármacos e seus subprodutos não metabolizados estão presentes no meio ambiente, principalmente em corpos hídricos, em baixas concentrações (n gL⁻¹ e u g L⁻¹). Deste modo, métodos analíticos com uma alta capacidade de detecção são necessários para quantificar a presença destes contaminantes (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Para essa minuciosa aferição, novas técnicas e equipamentos de cromatografia, espectroscopia e de mineralização foram desenvolvidos com o decorrer dos anos considerando a complexidade dos compostos.

4.5.1. HPLC

O controle de decaimento da concentração de ofloxacina com o tempo de degradação foi determinado de forma quantitativa por um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) da marca Shimadzu (Kyoto, Japan) Prominence LC 20 AT, este é composto por módulos contendo duas bombas CBM-20^a, um autosampler SIL 20A, um detector de comprimento de onda variável SPD-20A, um processador de dados LC-10 Workstation Class e um forno CTO-10AS. Utilizou-se uma coluna Phenomenex Luna C-18 (250 x 4.60mm i.d.; 5 µm), acoplada com uma pré-coluna Supercosil C-18 column (4 x 3,0 mm i.d.; 5 µm) para efetuar as separações.

O comprimento de onda utilizado foi de 288 nm (QIANG *et al.* 2013), 40°C a temperatura aplicada no forno, com tempo de análise cromatográfica de 15 minutos, utilizando 25% de aceto- nitrila como fase móvel e 75% de água ultrapura acidificada com 1% de ácido fosfórico sob um fluxo de 0,8 mL.min⁻¹, com um volume de injeção de 20 µL.

As amostras filtradas para análise em HPLC foram recolhidas inicialmente e de 15 em 15 minutos, totalizando 9 amostras para cada processo de degradação. No caso do experimento de longa duração, foram definidas amostragem de 5 em 5 minutos até os 30 primeiros minutos de experimento; após esse tempo, 15 em 15

minutos até duas horas de experimento e de 60 em 60 minutos após as 2 horas até as 6 horas, totalizando 16 amostras.

4.5.2. TOC

O estudo do teor de carbono orgânico total (TOC) na amostra tem como função determinar a quantidade de carbono orgânico existente inserida nas variadas estruturas e espécies orgânicas, podendo ser dissolvidas ou não, com seu funcionamento baseado na oxidação catalítica, proporcionando uma análise quantitativa da mineralização dos contaminantes orgânicos. Para esta medição, as estruturas orgânicas são transformadas em CO₂, que é uma molécula relativamente simples e passível de aferição quantitativa.

A mineralização do processo de degradação de ofloxacina e seus subprodutos foi monitorada a partir do teor de carbono orgânico total (TOC) das amostras iniciais e finais por um analisador Shimadzu modelo TOC-VCPN. Para a análise da degradação Foto-Fenton de longa duração foram analisadas amostras de 60 minutos intercalados, totalizando 6 amostras. Devido à baixa concentração, não foi necessário diluição das amostras.

4.5.3. UV-VIS

A análise UV-VIS é uma técnica analítica que possibilita auferir a indicação direta de fármacos, com uma precisão satisfatória e capaz de aplicar em complexas estruturas. Devido o seu custo-benefício, é uma ferramenta muito utilizada em relação a demais procedimentos de espectroscopia (BRAGA; POPPI, 2004). Seu funcionamento consiste na incidência de uma contínua fonte de radiação que percorre a amostra, em que uma parcela da energia incidida é assimilada, com o estado de energia dos átomos sendo modificados de baixo perfil para um perfil excitado, com isto, a radiação eletromagnética assimilada é relacionada diretamente ao diferencial de perfil energético dos átomos (QUITAISKI, 2018).

A análise UV desta pesquisa foi quantificada para cada processo de degradação utilizando um espectrofotômetro Cary 50 da Varian Inc, com amostras intercaladas de 30 minutos no estudo de 120 minutos, e para análise Fenton de

longa duração a partir de 120 minutos, intercalou-se em 60 minutos as amostras, totalizando 360 minutos.

4.6. Degradação do fármaco

A metodologia da degradação do fármaco ofloxacina utiliza um reator de fluxo em batelada devido à sua maior aplicabilidade do processo em uma visão expandida e à proximidade aos processos aplicados nas estações de tratamento de efluentes (ETE).

4.6.1. Preparo da solução

A solução utilizada no processo de degradação do fármaco no reator de fluxo em batelada foi inicialmente preparada com eletrólito de K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, seguindo a mesma padronização de concentração utilizada no estudo de geração de peróxido de hidrogênio. A solução foi acidificada com H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ até alcançar o pH 3,0.

Para a degradação do fármaco, foi adicionado 80 mg. L^{-1} do princípio ativo de ofloxacina e por fim, nos processos que envolvem Fenton, foi adicionado 15 m.mol^{-1} ($0,083 \text{ g}$) de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ para que pudesse ocorrer o processo Fenton, ocasionado pela liberação de Fe^{2+} .

A solução final possui o volume de 2 L, que são colocados em fluxo em batelada durante o experimento para maior homogeneização dos reagentes por meio de uma bomba hidráulica e um sistema isolado.

4.6.2. Processo de degradação no reator

Para a remoção da ofloxacina foram aplicadas as condições de degradação Anódico (N_2), H_2O_2 , UV, H_2O_2/UV , Fenton e Foto-Fenton, realizadas utilizando um sistema acoplado de recirculação ocasionado pela ação de uma bomba hidráulica para gerar um sistema de fluxo em batelada no reator, em que a solução eletrolítica de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ acidificada com H_2SO_4 para o pH 3,0 com 80 mg. L^{-1} de ofloxacina, preparada previamente, circula pelo reator composto pelo eletrodo de difusão gasosa e pelo contra eletrodo tipo DSA (Dimensionalmente Estável).

O sistema funcionou na temperatura de 20 °C garantido por um sistema de refrigeração de banho termostático Nova Ética, modelo 521-3 e com potencial de -1,0V vs Ag/AgCl, determinado pelos estudos prévios de melhor condição de atuação do eletrodo. No reator foi aplicada a inserção de gás oxigênio e nitrogênio para o processo Anódico com pressão de 0,2 bar durante 120 minutos e 6 horas no estudo de longa duração.

Nos processos que envolviam UV, uma lâmpada de mercúrio Pen-Ray 90-0012-01 (modelo 11SC-2.12) com emissão monocromática em 254 nm foi utilizada para desempenho da fotólise direta.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados os dados obtidos na análise de correntes aplicadas no eletrodo na célula e no reator de fluxo em batelada para a aplicação no estudo de degradação da ofloxacina em forma de princípio ativo, utilizando métodos analíticos como a absorção no ultravioleta (UV), análise por cromatografia de alta eficiência (HPLC) e, por fim, o teor de carbono orgânico total (TOC) com os processos descritos na metodologia e um estudo de longa duração utilizando o processo Foto-Fenton.

5.1. Estudo de geração de H₂O₂

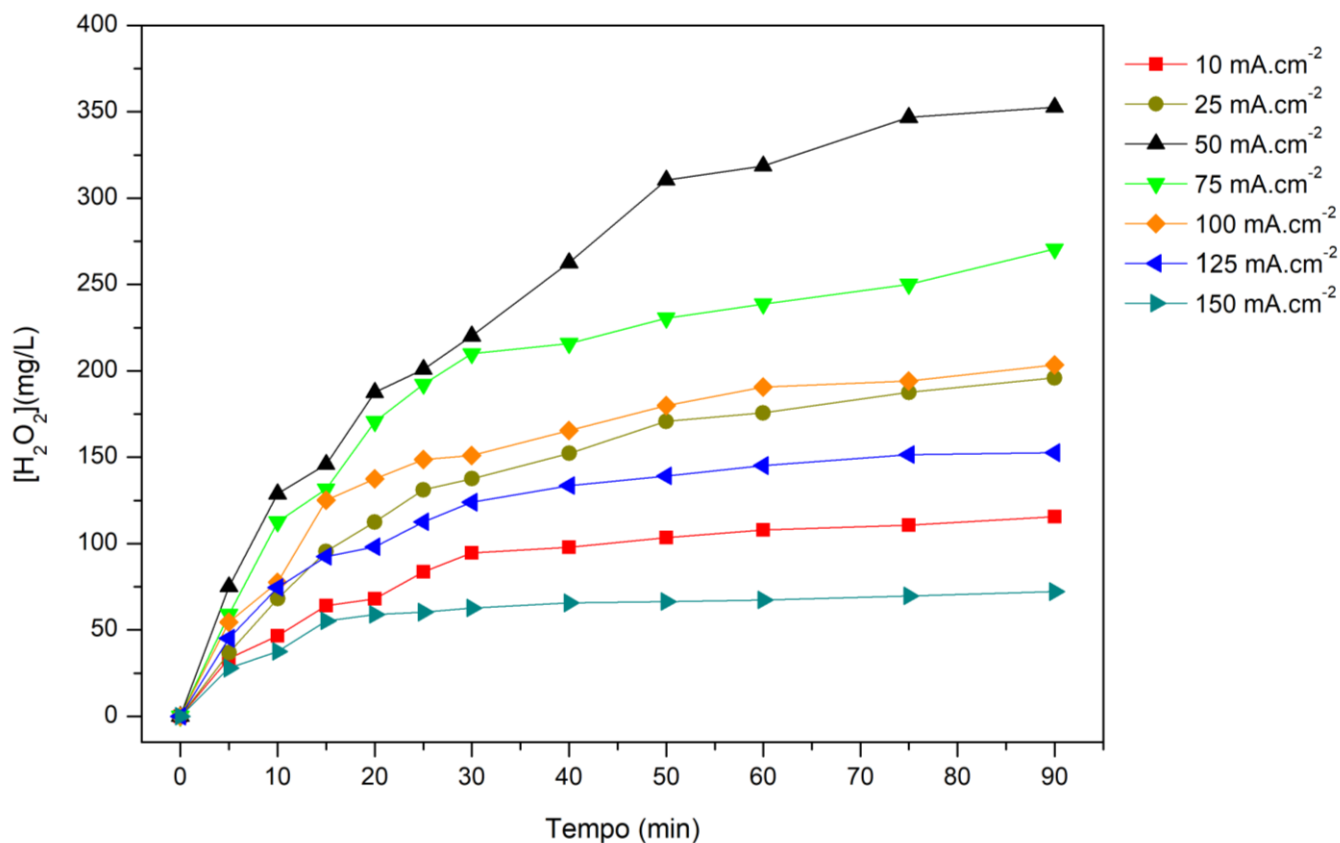
Nesta seção, estuda-se a geração de peróxido de hidrogênio na célula de vidro e no reator de fluxo em batelada utilizando EDG para a posterior degradação no reator.

5.1.1. Estudo de geração de peróxido hidrogênio na célula

Foi utilizada uma célula de vidro, exposta na metodologia pela Figura 8, para realizar um estudo prévio com diversas densidades de corrente, sendo elas: 10 mA.cm⁻², 25 mA.cm⁻², 50 mA.cm⁻², 75 mA.cm⁻², 100 mA.cm⁻², 125 mA.cm⁻² e 150 mA.cm⁻². Este estudo, teve como finalidade estudar qual a densidade de corrente que gera maior concentração de peróxido de hidrogênio para a futura utilização nos processos de degradação no reator eletroquímico de fluxo em batelada.

Utilização da célula, é devido às características desta, que permite maior visualização das distinções entre as densidades de corrente, em que há maior controle da corrente aplicada por causa da utilização do potenciostato e um volume inferior. A Figura 10 apresenta as concentrações de H₂O₂ geradas para cada densidade de corrente durante os 90 minutos de experimento.

Figura 10. Curva de concentração de H_2O_2 gerado em diferentes densidades de corrente entre 10 mA.cm^{-2} e 150 mA.cm^{-2} (Ag/AgCl) utilizando EDG, em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 na célula eletroquímica.



Fonte: Autoria própria

Pode-se verificar que a densidade de corrente que produziu a maior quantidade de peróxido de hidrogênio ao longo dos 90 minutos utilizando o eletrodo de difusão foi a de 50 mA.cm^{-2} , aferindo 352 mg.L^{-1} de H_2O_2 ao final do processo. A densidade de corrente de 75 mA.cm^{-2} foi a segunda com maior geração de peróxido de hidrogênio, com 270 mg.L^{-1} , representando 24% menos que a 50 mA.cm^{-2} . Logo em seguida, obteve-se as densidades de correntes de 100 mA.cm^{-2} , 25 mA.cm^{-2} , 125 mA.cm^{-2} , 10 mA.cm^{-2} e 150 mA.cm^{-2} em ordem decrescente de geração de peróxido de hidrogênio durante 90 minutos.

Utilizou-se o tempo máximo de reação de 90 minutos devido ao estabelecimento de um patamar das curvas, após 60 minutos, devido a uma perda de angulação de curva de geração de peróxido de hidrogênio para cada densidade de corrente. Indicando que a concentração de H_2O_2 se mantém constante a partir deste tempo.

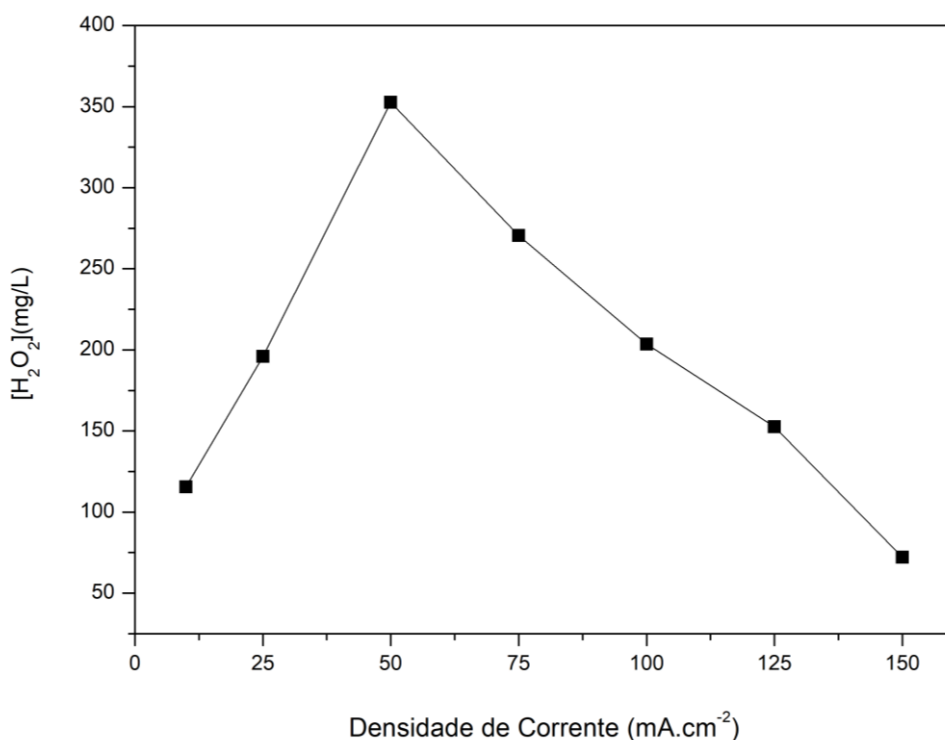
Justifica-se a linearização na concentração de peróxido de hidrogênio com base nas reações paralelas que ocorrem na célula durante a RRO, em que na Equação 4 verifica-se a oxidação do peróxido de hidrogênio gerado quando este entra em contato com a superfície do ânodo. A Equação 5 também decorre durante o estudo de geração de peróxido, havendo redução do peróxido de hidrogênio formado no cátodo em moléculas de água. Por fim, a reação paralela mostrada na Equação 6, também pode ocorrer; acontecendo a decomposição química no seio da solução no encontro de duas moléculas de peróxido de hidrogênio, gerando água (BARROS, 2014; LIMA, 2019).

A incidência destas reações paralelas durante o estudo está relacionada com a característica de pequena dimensão da célula e do baixo volume de efluente. Com isso há uma maior ocorrência dessas reações e uma maior chance de as moléculas de peróxido de hidrogênio entrarem em contato com o cátodo e o ânodo, juntamente com o encontro entre as moléculas geradas de peróxido de hidrogênio.

Devido a isso, ocorre a perda angular do crescimento de concentração a partir do momento em que há uma alta concentração e a ocorrência dessas reações paralelas tendem a acontecer gradativamente, comprometendo a eficiência e ocorrendo a linearização (BARROS, 2014).

A fim de se visualizar de forma mais clara os resultados, obtém-se o gráfico da Figura 11, que traz a concentração máxima de peróxido de hidrogênio para cada densidade de corrente, registrados no final de cada processo aos 90 minutos. Obtém-se uma clara visão a partir dele, que a densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} foi a que teve resultados mais satisfatórios quanto à geração de peróxido de hidrogênio, com um consequente decaimento da geração de H_2O_2 ao longo das aplicações de densidades de corrente maiores que 50 mA.cm^{-2} .

Figura 11. Curva de concentração de H_2O_2 gerado para cada densidade de corrente aplicada utilizando EDG em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 na célula eletroquímica.



Fonte: Autoria própria

Com base nas densidades de corrente aplicadas no estudo de geração de peróxido de hidrogênio, o resultado obtido pode ser explicado utilizando o conceito do elétron como limitante da reação de geração de peróxido, exposta pela Equação 3. O aumento da corrente aplicada no sistema favorece o fornecimento de elétrons no meio reacional, com isto, há geração de mais peróxido de hidrogênio, devido à inserção ilimitada de O_2 e a grande quantidade de H^+ na solução. A partir disto, a quantidade de elétrons fornecida na densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} encontra maior capacidade de formação de peróxido de hidrogênio quando comparada às densidades de corrente de 10 e 25 mA.cm^{-2} .

No caso das densidades de corrente superiores aplicadas, como 75, 100, 125 e 150 mA.cm^{-2} que obtiveram um desempenho de geração de peróxido de hidrogênio menor, justifica-se utilizando como base a Equação 4 em conjunto com a Equação 5 e 6. O fornecimento de mais elétrons com o crescimento da densidade de corrente favorece a formação de água como produto da reação, sendo assim, o

rendimento na geração de peróxido de hidrogênio perde eficiência, evidenciando a queda de concentração demonstrada no gráfico da Figura 11.

Em suma, a densidade de corrente que encontrou ponto de eficiência na reação de geração de peróxido de hidrogênio foi a de 50 mA.cm⁻² (-1,0A) devido ao melhor balanço de fornecimento de elétrons, que nesta corrente aplicada encontrou-se melhor ponto de eficiência na geração de peróxido, com as reações paralelas que formam moléculas de água não tendo tanta influência no objetivo do estudo, que é a geração de peróxido, precursor do radical hidroxila.

Os resultados de geração de peróxido nas correntes aplicadas possuem conformidade com a literatura, em que LIMA, 2019 no estudo de degradação da ciprofloxacina utilizando EDG também determinou que a densidade de corrente aplicada de 50 mA.cm⁻² alcançou a melhor eficiência na geração de peróxido de hidrogênio na célula *in situ*, neste estudo, os parâmetros utilizados nos procedimentos experimentais foram os mesmos, indicando a forte nos parâmetros dos resultados

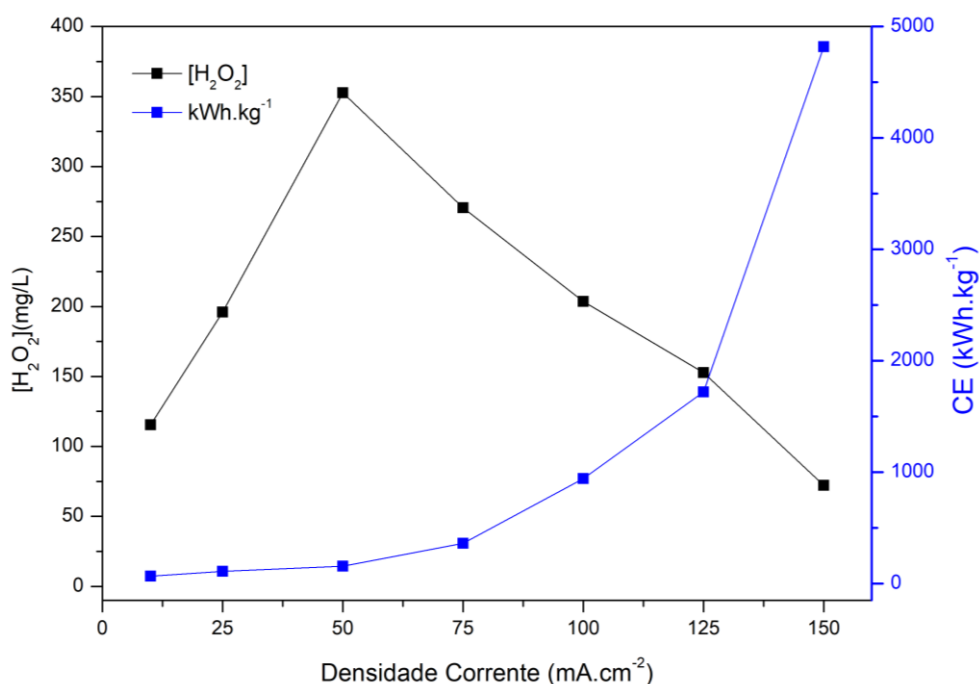
Estudou-se também o consumo energético para cada densidade de corrente aplicada no EDG ao longo dos processos, sendo ele um indicativo da quantidade de energia necessária para que o processo ocorra, sendo possível calcular a partir da Equação 26.

$$CE = \frac{i E t}{1000 m} \quad (26)$$

Sendo a corrente aplicada representada por *i* em A, potencial de célula caracterizado por *E* em V, tempo de experimento por *t* em h e massa gerada de H₂O₂ retratada por *m* em kg, com o resultado configurado em kWh.kg⁻¹.

A corrente aplicada variou para cada densidade de corrente aplicada, de 10 a 150 mA.cm⁻², tempo de experimento em 90 minutos, equivalente a 1,5 hora e a massa de peróxido de hidrogênio gerada em 250 mL de eletrólito calculada para 1 litro. Sendo assim, gerou-se o gráfico exposto pela Figura 12.

Figura 12. Comparativo entre o consumo energético com a concentração de H_2O_2 gerado utilizando o EDG como eletrodo de trabalho, em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 célula eletroquímica.



Fonte: Autoria própria

O consumo energético se comporta de uma maneira crescente a partir do acréscimo de corrente aplicada no EDG no experimento de geração de H_2O_2 . O menor valor de consumo energético registrado na célula foi na utilização de 10 mA.cm^{-2} , com $66,5 \text{ kWh.kg}^{-1}$, a melhor densidade de corrente registrada na produção de H_2O_2 , de 50 mA.cm^{-2} obteve $156,51 \text{ kWh.kg}^{-1}$.

Em sucessão, as densidades de corrente de 100 e 125 mA.cm^{-2} atingiram 362 kWh.kg^{-1} e $942,75 \text{ kWh.kg}^{-1}$ por essa ordem, proporcionando um perfil de crescimento da curva de consumo energético, se aproximando da curva de geração de peróxido, diminuindo, assim, sua eficiência energética se comparado a densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} .

Por fim, a densidade de corrente de 125 mA.cm^{-2} alcançou valores de consumo energético e concentração de H_2O_2 , de $1719,63 \text{ kWh.kg}^{-1}$ e 152 ppm respectivamente, caracterizando um processo não eficiente pela quantidade de energia necessária para a geração do produto. O maior valor de consumo energético observado foi na aplicação de 150 mA.cm^{-2} , sendo necessário $4818,30 \text{ kWh.kg}^{-1}$, denotando assim o pior desempenho de consumo energético, como mostra a Figura

12, em que há uma grande superioridade do ponto de CE para a concentração de H_2O_2 produzida.

Com base na literatura, LIMA em 2019 obteve um perfil similar no gráfico de consumo energético no estudo de geração de peróxido de hidrogênio *in situ* na célula, em que a curva de crescimento de consumo energético para as densidades de corrente aplicadas possui uma pequena distinção dos valores de consumo energético até 50 mA.cm^{-2} , e tendo um crescimento exponencial a partir desta densidade de corrente, como verificado neste estudo.

5.1.2. Estudo de geração de H_2O_2 no reator de fluxo em batelada

O processo de estudo prévio da geração de peróxido de hidrogênio *in situ* em célula, promoveu uma maior versatilidade de opções de aplicação de estudo de densidade de corrente pelas menores dimensões das escalas e simulando um cenário ideal. Foi realizada como um procedimento prévio, para verificar três melhores densidades de corrente para o posterior estudo no reator de fluxo.

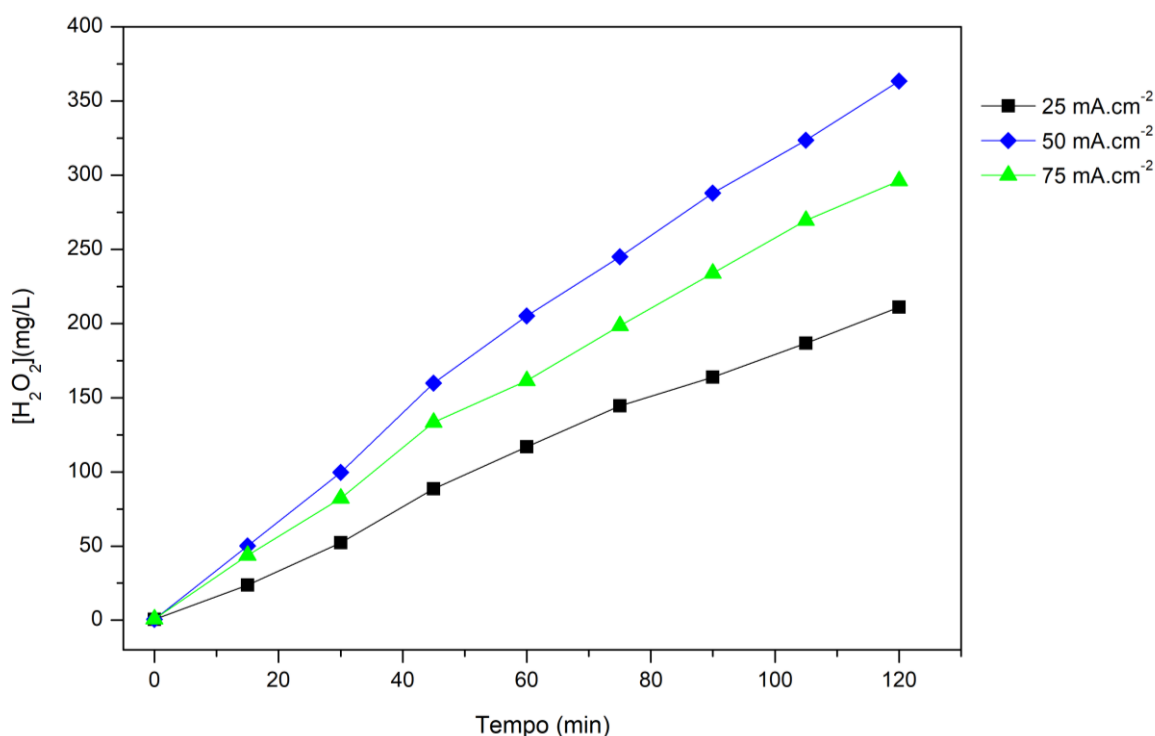
Como explicitado anteriormente, a densidade de corrente de 75 mA.cm^{-2} , obteve o segundo melhor desempenho. As densidades de corrente de 25 mA.cm^{-2} e 100 mA.cm^{-2} , alcançaram desempenhos similares. Entretanto, como o melhor desempenho foi de 50 mA.cm^{-2} , opta-se por selecionar a de 25 mA.cm^{-2} , para que haja uma densidade menor e uma maior da mais eficiente e assim possa suprir qualquer margem de pico de concentração.

Sendo assim, para o reator de fluxo em batelada, um cenário de maior escala, utiliza-se três densidades de corrente para o estudo de geração de peróxido de hidrogênio, 25, 50 e 75 mA.cm^{-2} , que serão aplicadas durante 120 minutos, mesmo período de análise dos processos de degradação. A Figura 13 explicita as concentrações, em ppm, de H_2O_2 geradas para cada densidade de corrente aplicada nos 120 minutos no reator de fluxo em batelada que simula um ambiente de escala maior, mais próximo e factual de um processo de larga escala.

Diferentemente do experimento anterior, realizado no intuito de estudar a geração de peróxido utilizando uma gama maior de densidade de corrente aplicadas no EDG, na análise no reator de fluxo em batelada não há um estabelecimento de

patamar da curva de crescimento da geração de peróxido de hidrogênio, devido ao volume elevado de eletrólito e ao sistema de fluxo em batelada, sendo assim, adota-se como tempo de experimento 120 minutos, para ser o mesmo dos utilizados nas degradações da ofloxacina.

Figura 13. Curva de concentração de H_2O_2 gerado em diferentes densidades de corrente entre 25 mA.cm^{-2} e 75 mA.cm^{-2} (Ag/AgCl) utilizando EDG, em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 no reator de fluxo em batelada.



Fonte: Autoria própria

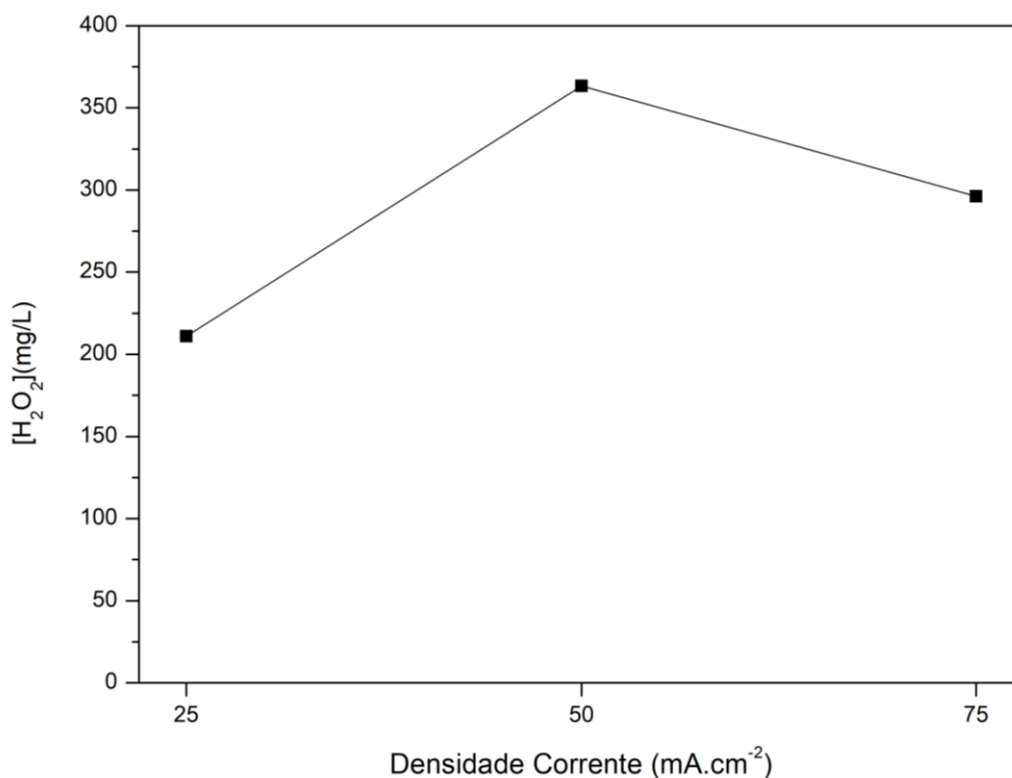
A partir da Figura 13, ratifica-se o resultado obtido de melhor geração de peróxido de hidrogênio na densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} (-1,0A) na célula para o reator de fluxo em batelada. Sendo esta densidade de corrente responsável por uma geração de aproximadamente 360 ppm de peróxido de hidrogênio após os 120 minutos de experimento. A corrente de -1,5A referente à densidade de corrente de 75 mA.cm^{-2} aferiu a concentração de em torno de 280 ppm de H_2O_2 , em torno de 20% menor do que a densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} .

Diferentemente da célula, não houve uma estabilização da curva de geração de peróxido de hidrogênio durante o tempo do experimento. Este fato se deve ao maior volume de efluente e a característica de fluxo em batelada aplicado, em que

há uma menor ocorrência de encontro do peróxido de hidrogênio na superfície do ânodo (contra eletrodo) e, conseqüentemente, menos oxidação. O fluxo também promove menos encontros entre as moléculas de H_2O_2 e, assim, há menos formação de água que causa estabilização da curva de geração.

A Figura 14 ilustra, a partir de um gráfico, a curva gerada pelas concentrações de H_2O_2 em ppm para as densidades de corrente, 25, 50 e 75 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, utilizando o reator de fluxo em batelada para o experimento.

Figura 14. Curva de concentração de H_2O_2 gerado para cada densidade de corrente aplicada utilizando EDG em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 no reator de fluxo em batelada.



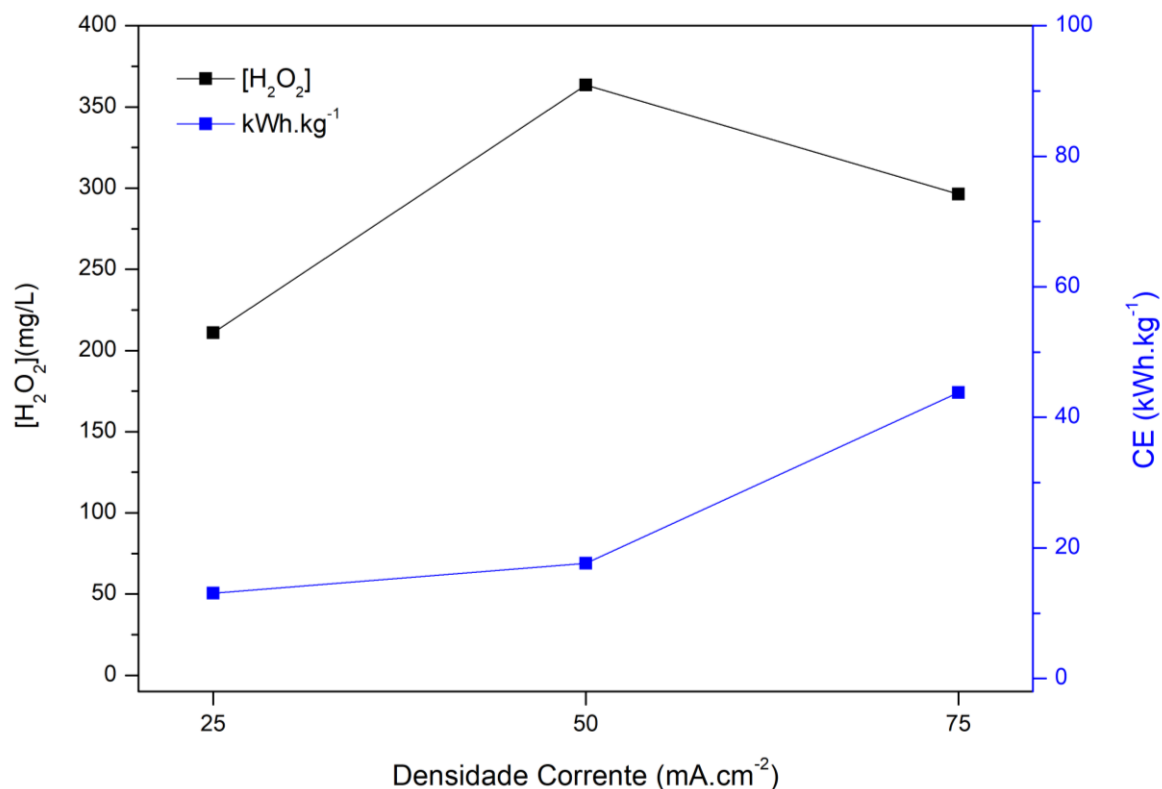
Fonte: Autoria própria

A curva elaborada pelo gráfico da Figura 14 evidencia a elevação do ponto da curva de geração de peróxido de hidrogênio representado pela densidade de corrente de 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, com 20% e 42% de maior produção de H_2O_2 em relação à densidade de corrente de 75 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 25 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente.

Em relação ao consumo energético das densidades de corrente utilizadas no estudo no reator de fluxo em batelada, o gráfico da Figura 15 demonstra a relação do consumo energético em $\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ para cada densidade de corrente aplicada.

Assim como na célula, utiliza-se a Equação 26 com tempo de 2 horas, equivalente a 120 minutos e volume de 2 litros, o mesmo que é utilizado na degradação.

Figura 15. Comparativo entre o consumo energético com a concentração de H_2O_2 gerado utilizando o EDG como eletrodo de trabalho, em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 no reator de fluxo em batelada.



Fonte: Autoria própria

O menor consumo energético registrado foi na densidade de corrente 25 mA.cm^{-2} com 13 kWh.kg^{-1} , para 50 mA.cm^{-2} o consumo energético aferido foi de 17,6 kWh.kg^{-1} e por fim, 43,8 kWh.kg^{-1} para a densidade de corrente de 75 mA.cm^{-2} . Os valores registrados de consumo energético no reator de fluxo em batelada foram menores do que os consumos energéticos registrados na célula, devido ao maior volume, que possui 2 L de capacidade.

A proporção da produção de peróxido de hidrogênio em ppm em relação ao consumo energético foi de 16, 21 e 7 para 20, 50 e 75 mA.cm^{-2} respectivamente, sendo assim, a densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} a com melhor desempenho de consumo energético em relação a geração de H_2O_2 , resultado correspondente ao verificado no estudo de consumo energético desempenhado na célula eletrolítica.

BARROS (2014), estudou a geração de peróxido de hidrogênio e seu consumo energético para a degradação do fármaco dipirona no reator de fluxo em batelada. Os resultados obtidos neste estudo possuem um perfil em conformidade com o estudo abordado neste trabalho tratando do consumo energético na célula de fluxo em batelada, indicando um padrão de gasto energético no estudo prévio de degradação utilizando EDG para a eletrossíntese de H_2O_2 .

A densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} foi, novamente, a com melhor desempenho de geração de peróxido de hidrogênio e assim como no estudo feito na célula, 50 mA.cm^{-2} obteve a melhor relação de consumo energético no reator de fluxo em batelada. A partir deste resultado, segue-se para a degradação aplicando a corrente de $-1,0\text{A}$ (50 mA.cm^{-2}) para o estudo de diferentes sistemas de degradação.

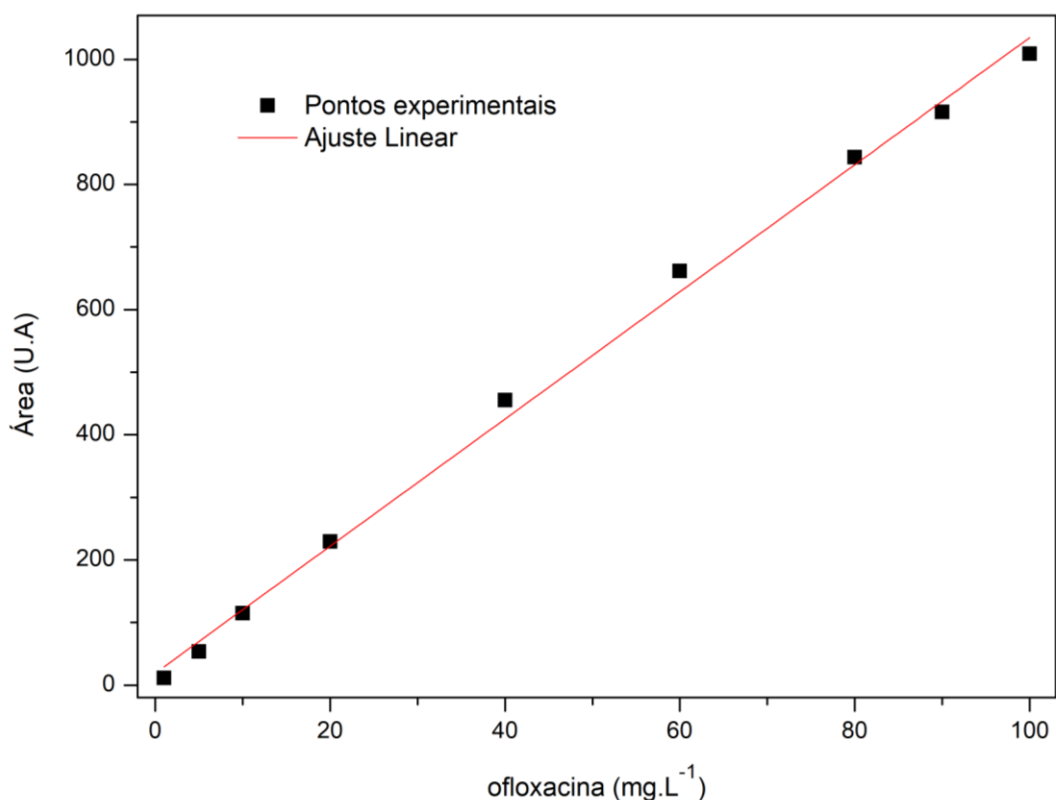
5.2. Curva Padrão

Para se determinar a concentração da ofloxacina através da cromatografia líquida de alta eficiência, com base na metodologia, foi traçada a curva padrão do fármaco ofloxacina padrão Sigma Aldrich 99,9% de pureza, com o preparo das soluções nas concentrações de 1,0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 90, 100 mg. mL^{-1} . Gerando assim as equações de regressão para a reta representando área do pico vs concentração de ofloxacina ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) obtendo a Equação 27.

$$y = 104821x + 139366 \quad (27)$$

Com $R = 0,99869$, podendo verificar assim que este valor de R representa uma linearização satisfatória devido à proximidade do valor 1, adotando assim a curva padrão de degradação do fármaco ofloxacina, exposta pelo gráfico da Figura 16.

Figura 16. Curva de calibração do HPCL para o princípio ativo da ofloxacina.



Fonte: Autoria própria

A partir da curva padrão, realiza-se as análises de degradação no cromatógrafo líquido de alta eficiência. Foram coletadas alíquotas nos intervalos de 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos, dispostas à filtração prévia.

O pico referente à ofloxacina foi encontrado em torno de 4,3 minutos, decrescendo ao decorrer do tempo durante os 120 minutos de experimento no comprimento de onda 288 nm, 40°C a temperatura aplicada no forno, com corridas de 15 minutos, utilizando 25% de aceto-nitrila como fase móvel e 75% de água ultrapura acidificada com 1% de ácido fosfórico sob um fluxo de 0,8 mL.min⁻¹.

Os gráficos cromatográficos do HPLC, com os estudos de cada processo de degradação, foram limitados para mostrar os 5 primeiros minutos de corrida, devido a uma melhor visualização dos picos comportamentais e em razão do minuto 5 ao 15 não haver pico, com uma linha próxima a zero.

No estudo da absorbância ultravioleta (UV) no espectrofotômetro foram retiradas amostras nos intervalos de tempo 0, 30, 60, 90 e 120 minutos, com o objetivo de detectar se houve diminuição de absorbância com o decorrer do tempo

de degradação no comprimento de onda específico de 288 nm. Devido a uma alta absorção dos antibióticos foi feita uma diluição de 1:3, com eletrólito para que não houvesse um pico excedente da capacidade do espectrômetro.

Os gráficos com os estudos no espectrofotômetro foram feitos dos 200 até 500 nm, pois abrange o conteúdo mais pertinente da análise, em que há comportamento não linear, com os comprimentos de onda após 500 apresentando um perfil linear.

Posteriormente, pode-se acompanhar a taxa de mineralização através de um analisador de carbono orgânico total, como descrito na metodologia, apresentando, em forma de gráfico, o gradiente de mineralização com amostras coletadas no início e no final do experimento realizado no reator de fluxo em batelada.

5.3. Estudo de degradação da ofloxacina

O estudo de degradação da ofloxacina consiste nas análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), diagnóstico do teor de carbono total (TOC) e, por fim, estudos das absorções no ultravioleta (UV).

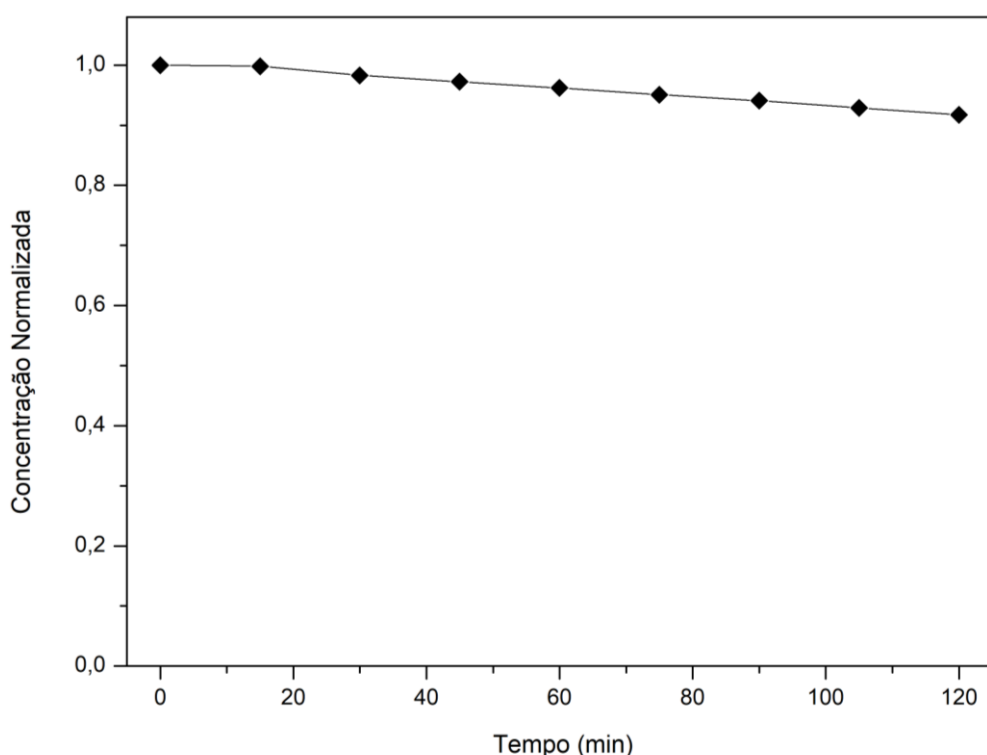
As análises foram dispostas pelos processos utilizados: anódico, H_2O_2 , UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ durante 120 minutos e, por último, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ pelo período de 360 minutos, para reproduzir uma circunstância de longa duração.

5.3.1. Oxidação Anódica (OA)

O processo de degradação anódico consiste na aplicação do gás nitrogênio (N_2), sob pressão de 0,2 bar, a partir do eletrodo de difusão gasosa. Por não ocorrer inserção de gás oxigênio, não há geração de peróxido de hidrogênio. Com isto, o gás nitrogênio inativa o EDG, que funcionaria como cátodo. Sendo assim, o processo de degradação do fármaco ocorre por atuação do ânodo, em decorrência da oxidação do contaminante quando este entra em contato com a superfície do contra eletrodo. O contra eletrodo utilizado neste experimento foi o DSA, que possui caráter ativo, sendo capaz de degradar contaminantes.

O objetivo da aplicação deste processo de degradação se deve à necessidade de verificar a influência de degradação do contra eletrodo nos processos de degradação para efeito de consideração final. Por este fato, utiliza-se nitrogênio e não oxigênio, para que assim, não haja geração de peróxido de hidrogênio no meio reacional e a atuação do contra eletrodo seja o foco desta seção do estudo. O decaimento da degradação de ofloxacina está ilustrado na Figura 17, sendo possível aferir diminuição de 8,25% após os 120 minutos de experimento.

Figura 17. Curva da concentração residual de ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo anódico.



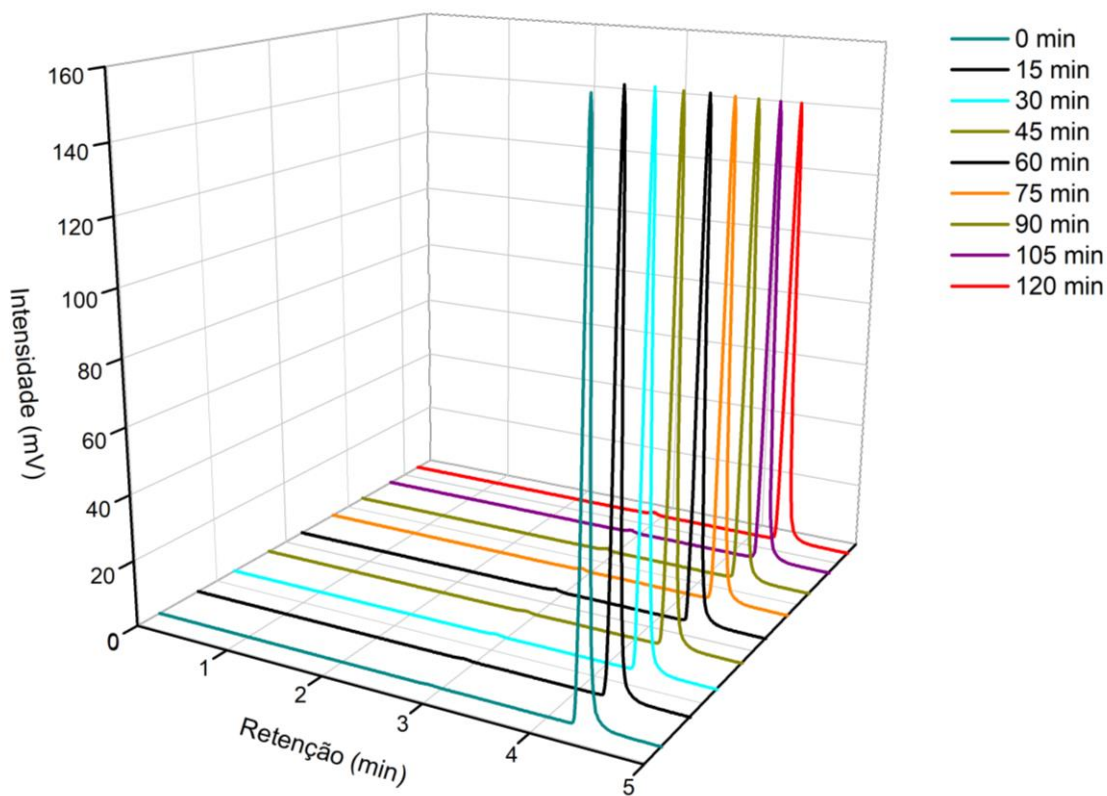
Fonte: Autoria própria

A baixa remoção de ofloxacina utilizando o processo de oxidação anódica demonstra que o ânodo não possui papel predominante nos processos de degradação. A influência do contra eletrodo não é capaz de exercer grande remoção dos poluentes orgânicos, com isso as técnicas de degradação seguintes possuem foco na degradação com geração de peróxido de hidrogênio, em conjunto da fotólise e aplicação dos processos Fenton.

O perfil do experimento no cromatógrafo líquido de alta eficiência referente à ofloxacina é exposto pela Figura 18, não sendo reportado nenhum pico anterior ao

do fármaco em 4,3 minutos. O decaimento segue o padrão registrado pelo gráfico da Figura 17.

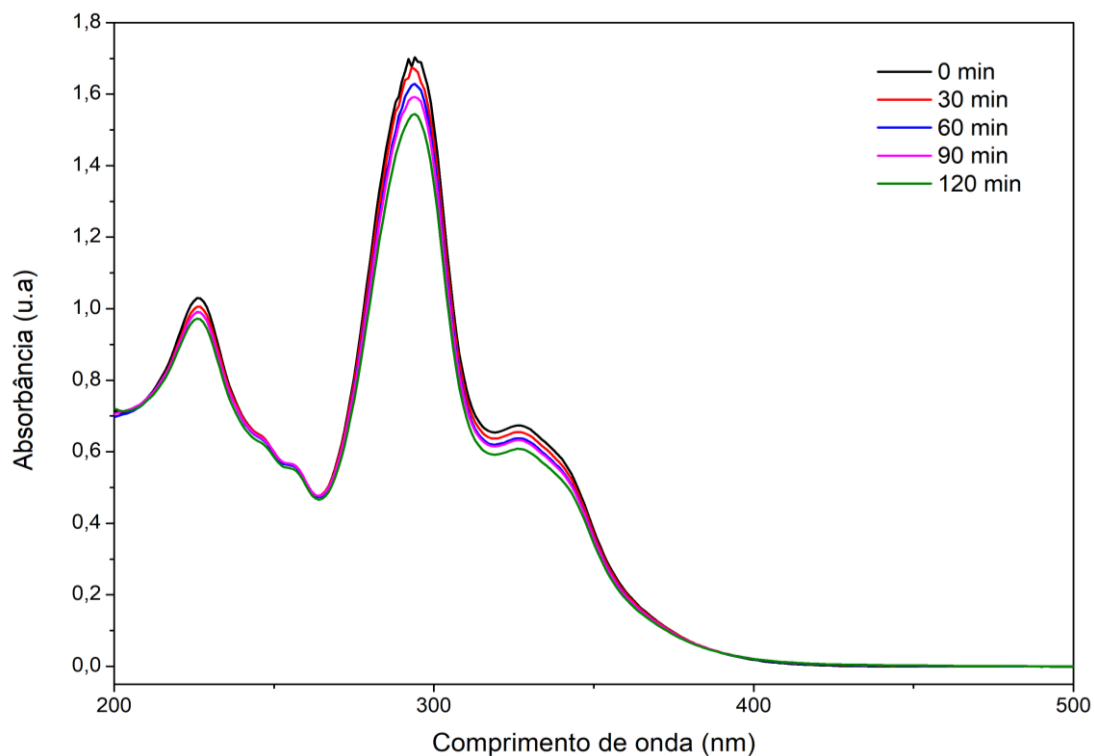
Figura 18. Decaimento do pico cromatográfico da ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando o processo anódico no HPLC.



Fonte: Autoria própria

A curva gerada pelo espectrofotômetro UV é apresentada pela Figura 19, a partir dela, é possível identificar um leve decaimento no pico principal, no comprimento de onda de 288 nm durante o experimento com as amostras, entretanto o perfil evidenciado da análise UV possui um comportamento normalizado ao longo do experimento. Este comportamento, é explicado pelo baixo poder de degradação do processo anódico, como teorizado e demonstrado anteriormente. Devido a isso, não se verifica distinção no perfil da análise ao longo do experimento.

Figura 19. Espectros de absorção no ultravioleta durante os 120 minutos de degradação utilizando processo anódico.

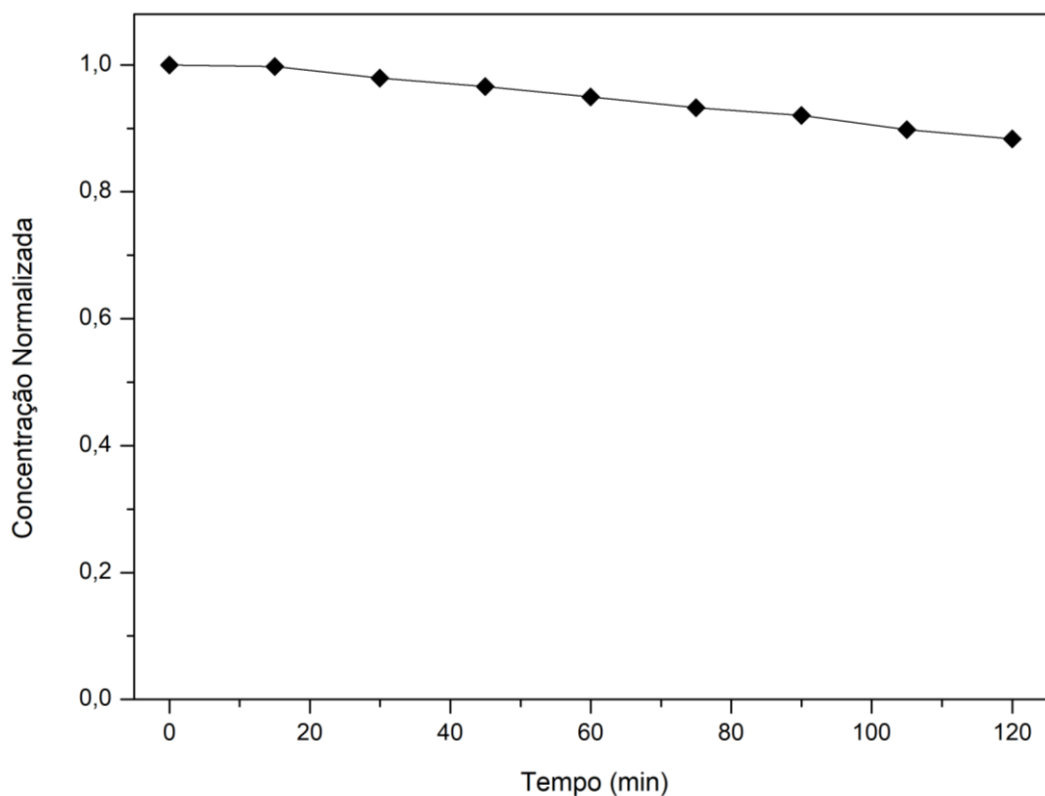


Fonte: Autoria própria

5.3.2. H_2O_2

Empregando apenas o peróxido de hidrogênio no processo de degradação da ofloxacina, utilizando o eletrodo de difusão gasosa durante 120 minutos, foi possível obter as Figuras 20, 21 e 22, com as análises do decaimento da concentração do princípio ativo ofloxacina, da cromatografia no HPLC e, por fim, da análise UV. O processo de degradação utilizando apenas H_2O_2 no EDG promoveu um decaimento de 11,69% da concentração de ofloxacina ao longo de 2 horas de experimento no reator de fluxo em batelada, como demonstra o gráfico da Figura 20.

Figura 20. Curva da concentração residual da ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 .

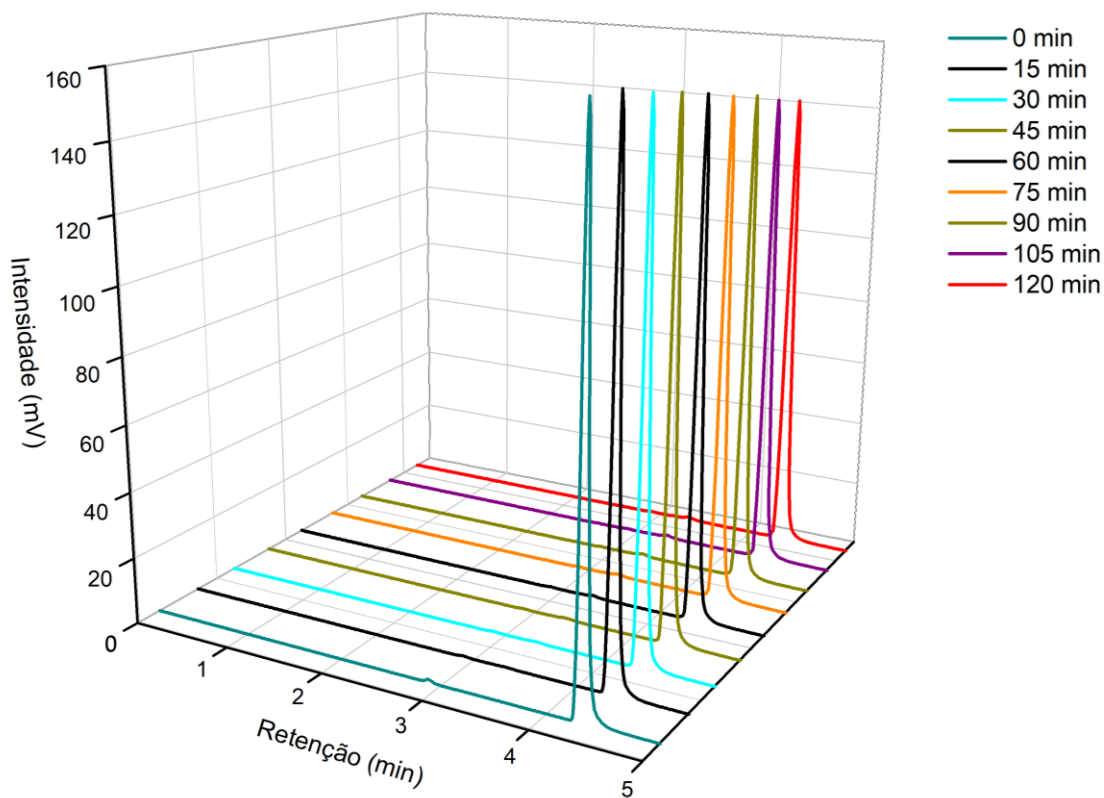


Fonte: Autoria própria

O processo de degradação realizado pelo H_2O_2 possui maior eficiência em relação ao anódico, devido à geração de peróxido de hidrogênio, graças à inserção saturada de oxigênio. Apesar do potencial de oxidação baixo do peróxido de hidrogênio (1,78V), menor do que do radical hidroxila (2,80V), foi capaz de degradar 11,69% do composto. A reação de geração de peróxido neste processo pode ser exemplificada pela Equação 4. Entretanto, o resultado não foi satisfatório devido a não degradação completa, sendo necessário associações com outros processos para atingir a total de remoção da ofloxacina.

A análise de cromatografia líquida no HPLC, foi demonstrada pelo gráfico da Figura 21, o pico da ofloxacina acontece aos 4 minutos e 30 segundos aproximadamente. Até o pico do composto, o comportamento do tempo de análise no cromatógrafo indica a possível não formação de subprodutos ou a ocorrência do “volume morto” que é referente a injeção da amostra e o tempo para sair no detector do HPLC.

Figura 21. Decaimento do pico cromatográfico da ofloxacinina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 no HPLC.

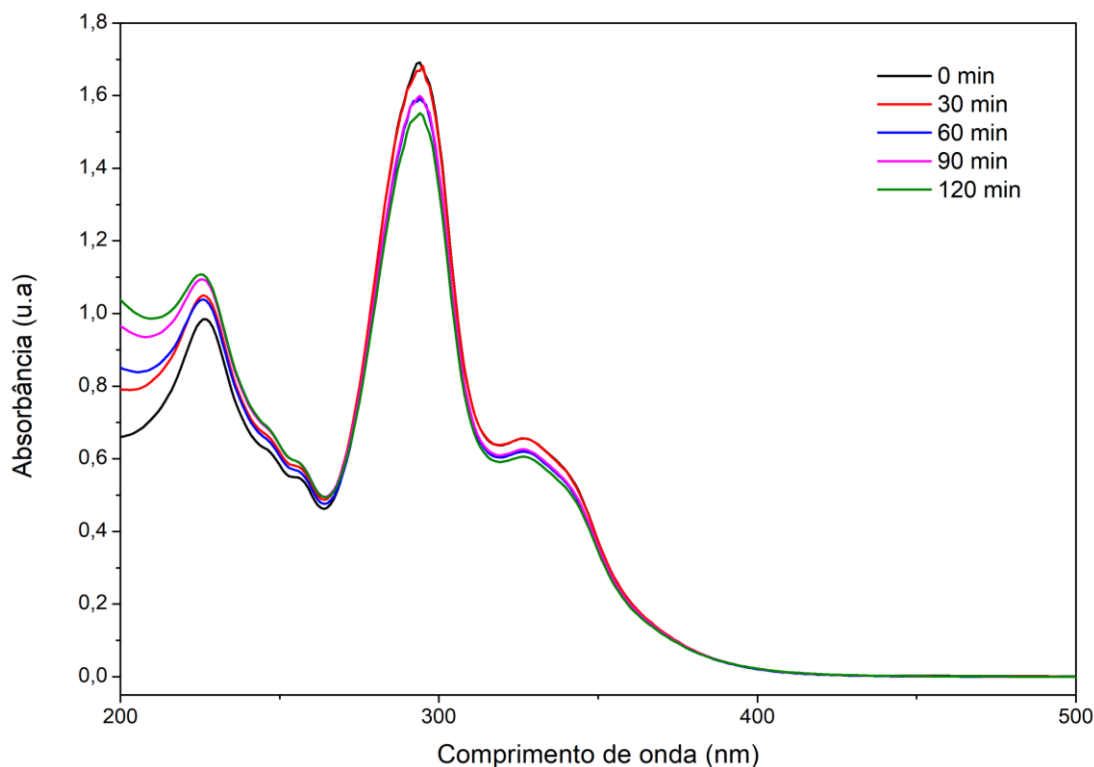


Fonte: Autoria própria

A curva de decaimento de degradação do princípio ativo ofloxacinina da Figura 20 também é relatada, de outra maneira, utilizando HPCL, pela Figura 21 no período do experimento. Na análise do espectrofotômetro do processo utilizando H_2O_2 , é possível notar a curva da ofloxacinina aos 288 nm ao longo do tempo, com um grau de decaimento nas cinco amostras do experimento nos intervalos de 30 minutos. Foi constatado um segundo pico próximo aos 220 nm com um comportamento distinto, em que há um crescimento do pico ao longo do período do experimento, podendo ser um indício da formação de subprodutos.

O comportamento do espectrofotômetro é dessemelhante ao do anódico, também devido à capacidade oxidativa do peróxido de hidrogênio maior do que do contra eletrodo (ânodo). Isto, denota maior capacidade de se verificar alterações na curva ao longo do experimento, denotando maior decaimento no pico (288 nm) e um padrão diferente no comprimento de onda de 200 nm.

Figura 22. Espectros de absorção no ultravioleta durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 .



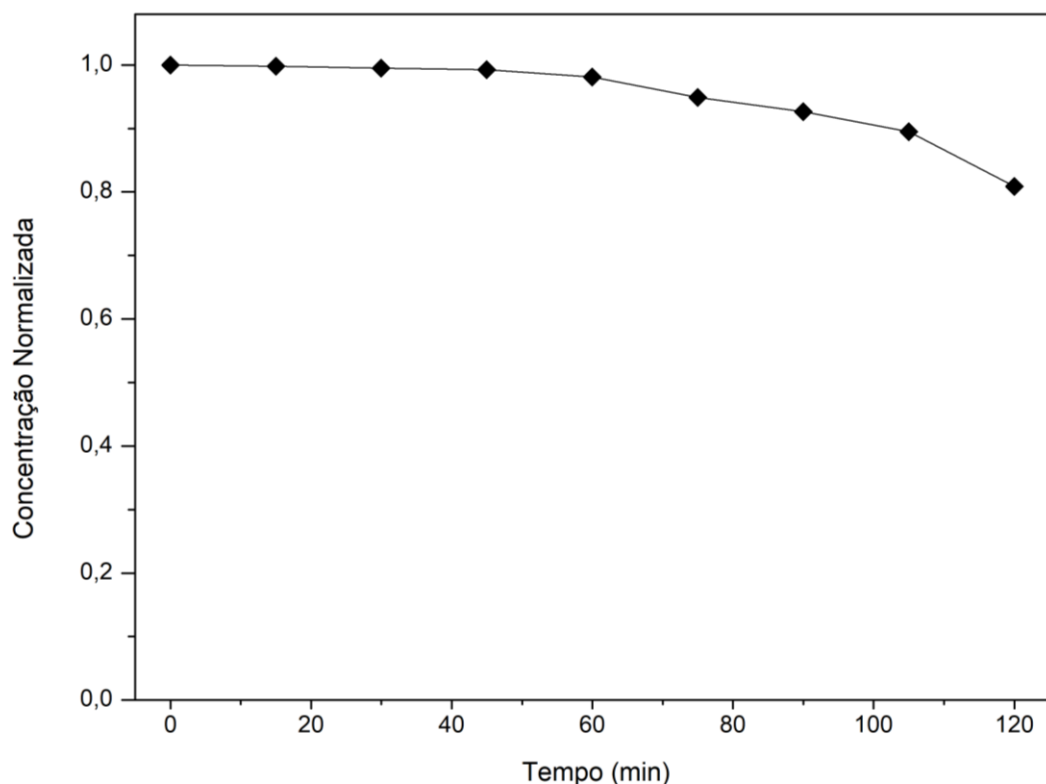
Fonte: Autoria própria

5.3.3. UV

A utilização exclusiva da fotólise no processo de degradação de ofloxacina alcançou resultados que são apresentados pelas Figuras 23, 24 e 25, primeiramente com a diminuição da concentração do fármaco durante o experimento, como a Figura 23 demonstra.

Nota-se que a degradação aferiu 19,11% de degradação do composto após 120 minutos de experimento, o processo UV possui apenas influência da fotólise, não havendo ação dos eletrodos devido ao não fornecimento de potencial pela fonte elétrica. O processo UV obteve maior eficiência de degradação em relação ao processo H_2O_2 , tal fato se justifica pela utilização da lâmpada UV-C que atua em uma possível característica de fotossensibilidade da molécula da ofloxacina, sendo mais facilmente degradada em relação ao processo H_2O_2 .

Figura 23. Curva da concentração residual de ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo UV.

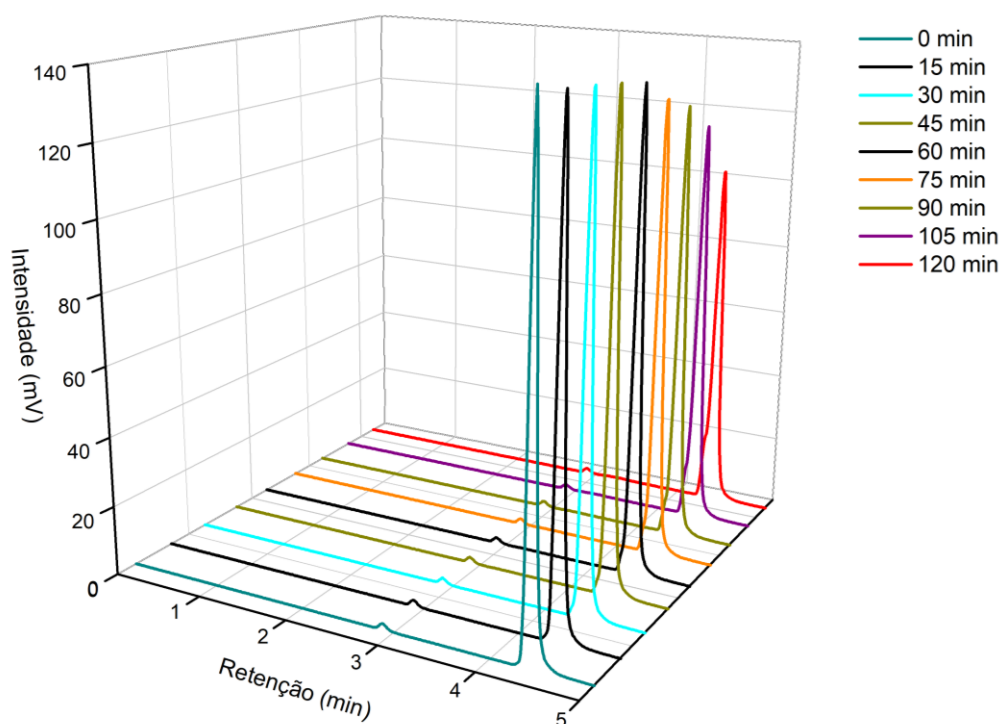


Fonte: Autoria própria

A Figura 24 apresenta o perfil obtido no cromatógrafo líquido de alta eficiência do estudo de geração utilizando UV, sendo possível notar o decaimento do pico aos 4,3 minutos e há indícios de presença de um possível subproduto próximo aos 2 minutos e 40 segundos, com um contorno uniforme durante as 2 horas.

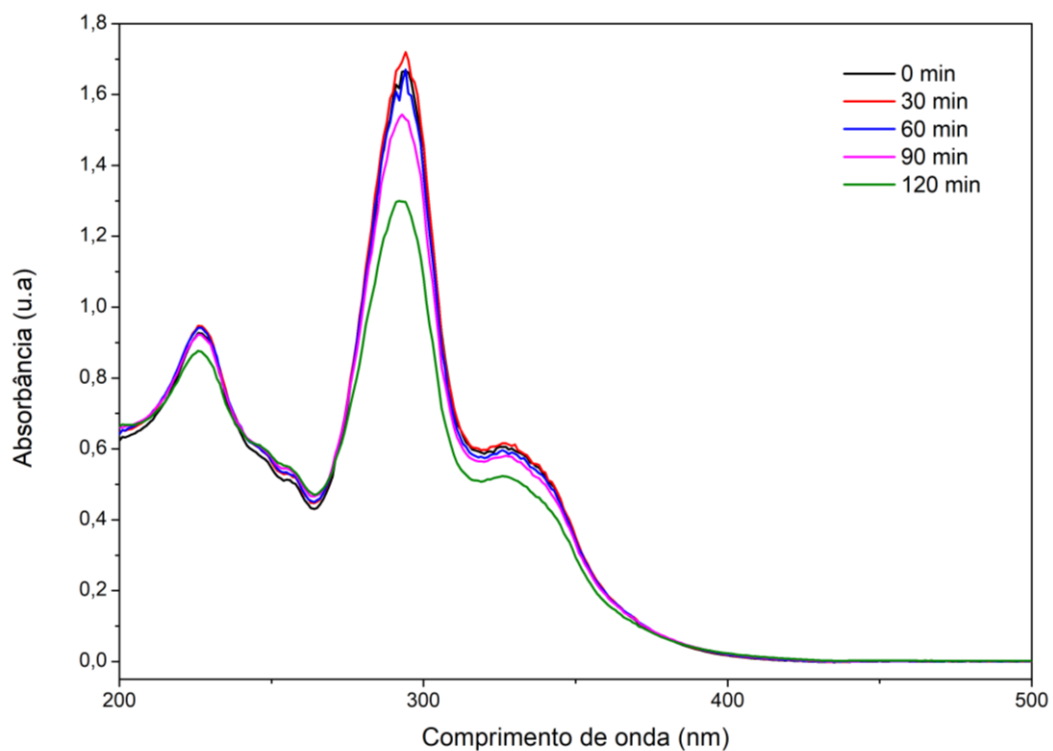
A análise do espectrofotômetro da Figura 25, revela um perfil distinto dos anteriores, em que há o maior pico de ofloxacina, no comprimento de onda de 280 nm, foi registrado no tempo de 30 minutos. Há um segundo pico também aos 220 nm, mas não foi observado um comportamento diverso entre as amostras registradas, com um perfil semelhante, apenas evidenciando o decaimento. Assim, como no gráfico de concentração residual da ofloxacina, os espectros UV seguem a mesma teoria, tendo um caráter de distinção maior do que do método H_2O_2 , devido a característica de fotossensibilidade. A distinção se estabelece pelo comportamento no comprimento de onda de 200 nm, em que há um mesmo padrão nesta técnica, diferentemente do H_2O_2 .

Figura 24. Decaimento do pico cromatográfico da ofloxacin durante os 120 minutos de degradação utilizando processo UV no HPLC.



Fonte: Autoria própria

Figura 25. Espectros de absorção no ultravioleta durante os 120 minutos de degradação utilizando processo UV.

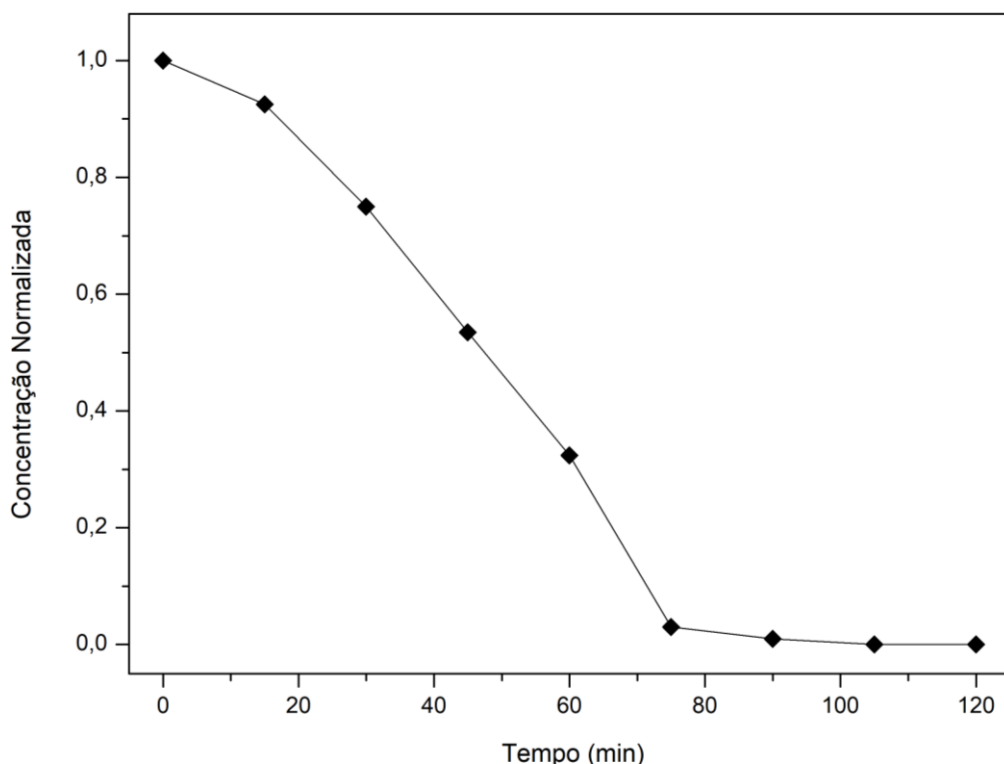


Fonte: Autoria própria

5.3.4. H₂O₂/UV

A aplicação de oxigênio no eletrodo de difusão gasosa em conjunto com a utilização de fotólise no processo de degradação de ofloxacina no reator de fluxo em batelada obteve o gráfico de decaimento da concentração do fármaco representado pela Figura 26.

Figura 26. Curva da concentração residual de ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H₂O₂ acoplado com UV.



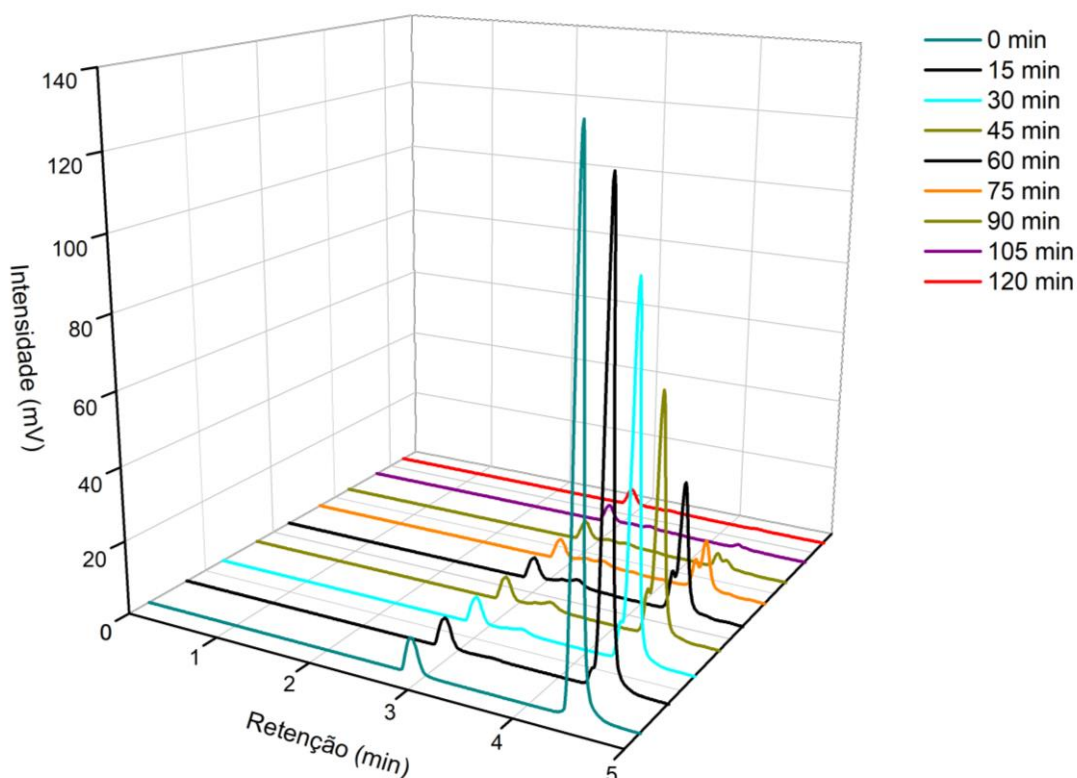
Fonte: Autoria própria

Na Figura 26, é possível notar que há remoção em totalidade do fármaco aos 90 minutos de experimento. A combinação dos processos UV e H₂O₂ acarretou uma capacidade de degradação mais eficiente. Pode-se explicar este rendimento a partir da fotossensibilidade da molécula de ofloxacina, o poder oxidativo do radical hidroxila e principalmente pela influência que a radiação ultravioleta exerce na molécula de H₂O₂, evidenciado pela Equação 12. A aplicação de UV proporciona a clivagem da molécula de H₂O₂, gerando duas moléculas do radical hidroxila. Este fato só se torna possível com a utilização da lâmpada UV-C, que tem capacidade de emitir a radiação com onda de 254 nm, o ideal para este efeito na molécula de H₂O₂.

Sendo assim, o resultado influenciado pela atuação da geração *in situ* de H_2O_2 via EDG, aplicação da fotólise no composto orgânico e o efeito UV-C no H_2O_2 atingiu, como esperado, resultados mais eficientes do que os dois métodos aplicados isoladamente. A degradação total em 90 minutos conseguiu remover o composto, sendo este um resultado satisfatório.

O perfil das curvas para cada amostra obtida no HPLC é exposto na Figura 27, sendo possível notar a formação de um primeiro pico também aos 2 minutos e 40 segundos, com a possibilidade de um possível subproduto formado na reação de degradação utilizando H_2O_2 /UV. Também há o pico principal referente à substância ofloxacina, em que há notabilidade do decaimento durante o período de estudo de remoção do fármaco com consonância de tempo de decaimento também aos 90 minutos, correspondente ao gráfico da Figura 26, exposta anteriormente.

Figura 27. Decaimento do pico cromatográfico da ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 acoplado com UV no HPLC.



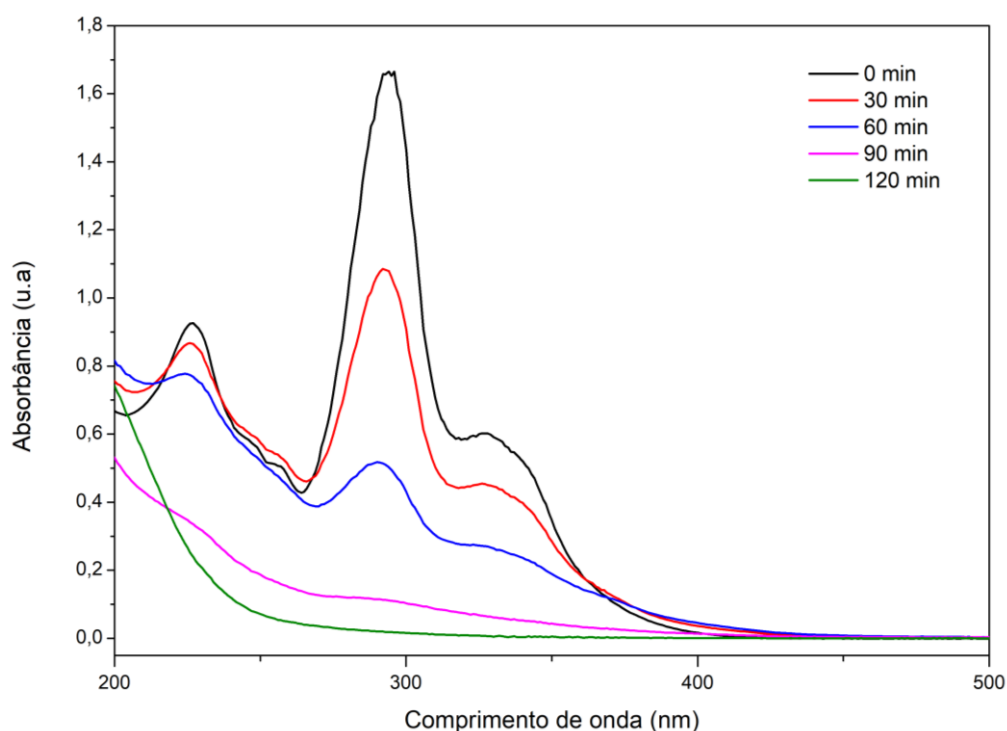
Fonte: Autoria própria

Os espectros de absorção no ultravioleta aferidos utilizando o sistema H_2O_2 /UV é apresentado a partir da Figura 28, em que há exemplificação de uma queda do pico da ofloxacina gradual no comprimento de onda de 280 nm, como

reportado nos processos anteriores, entretanto neste acontece uma queda mais intensa devido à maior eficiência do processo.

No comprimento de onda de 220 nm foi registrado um novo pico nas amostras 0, 30 e 60 minutos enquanto nas amostras de 90 e 120 minutos já não há mais o mesmo perfil do pico notado anteriormente, com uma sobreposição da amostra de 120 sob a de 90 minutos, indicando a possível formação de um subproduto.

Figura 28. Espectros de absorção no ultravioleta durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 acoplado com UV.



Fonte: Autoria própria

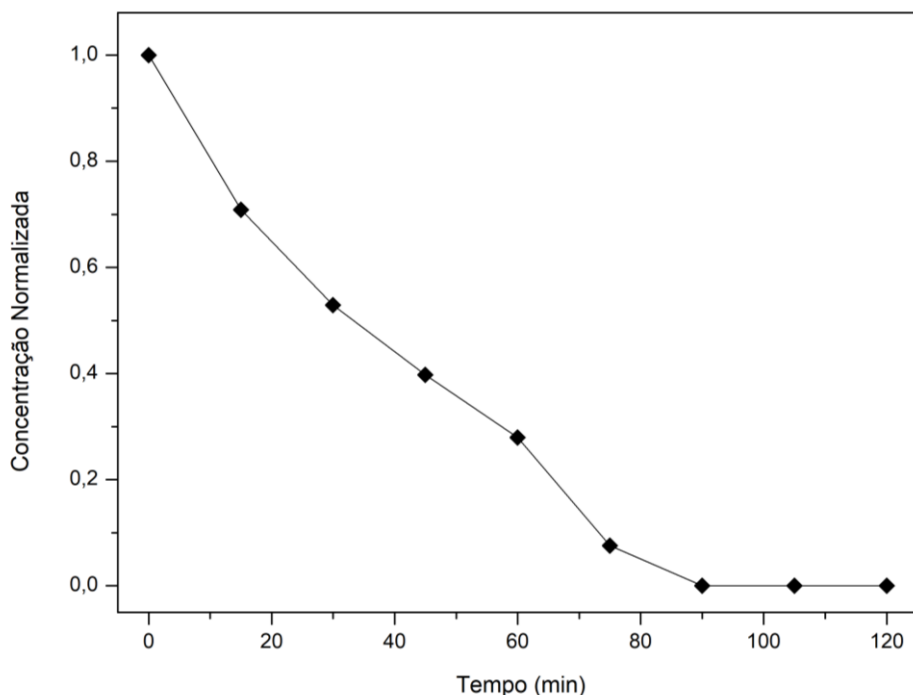
5.3.5. H_2O_2/Fe^{+2}

O processo Fenton para degradação é baseado na utilização de peróxido de hidrogênio com adição de Fe^{2+} na solução no reator de fluxo em batelada, no caso deste estudo. O decaimento da concentração de ofloxacina é ilustrado no gráfico da Figura 29, obtendo-se a degradação total do fármaco em 90 minutos de experimento de um total de 120 minutos.

O resultado encontrado, de total degradação em 90 minutos, tem bastante similaridade com o anterior, em que o processo aplicado foi H_2O_2/UV . O ferro,

quando adicionado na solução de caráter ácido, como no caso, atua como catalisador na decomposição de peróxido de hidrogênio, indicado pela Equação 16.

Figura 29. Curva da concentração residual de ofloxacin durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 com Fe^{+2} .

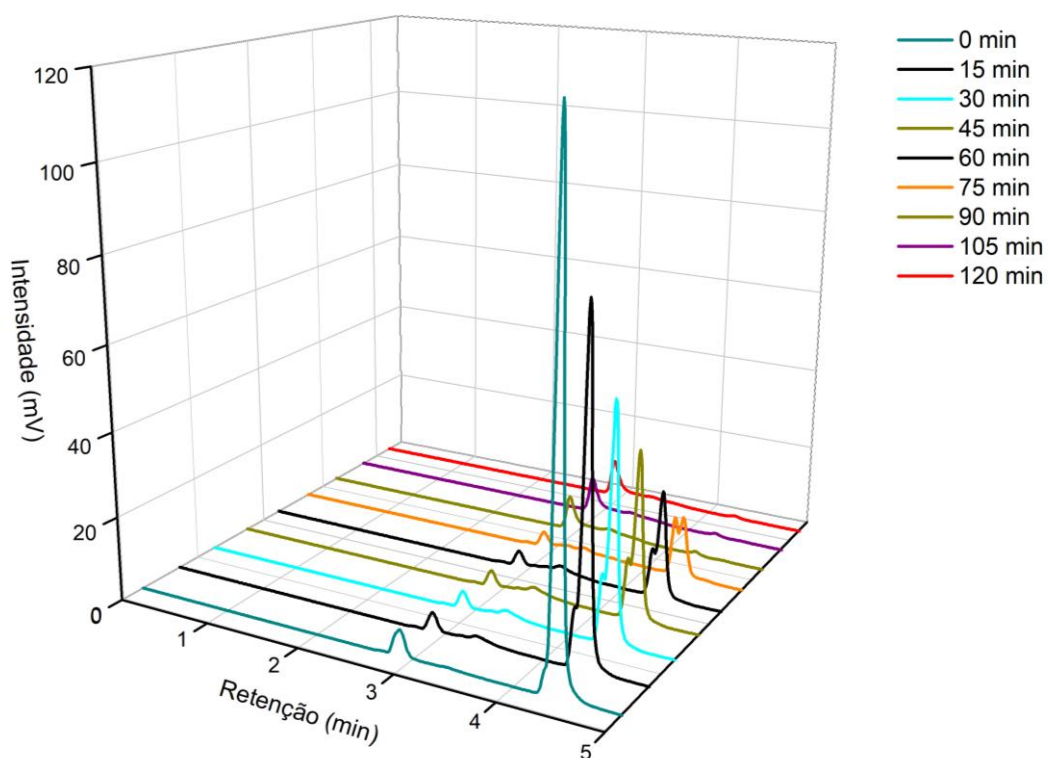


Fonte: Autoria própria

Os resultados apresentaram similaridade devido à fotossensibilidade da molécula ter sido equiparada pela capacidade de catálise do ferro no processo de decomposição do peróxido, provável característica da ofloxacin. Sendo assim, o ferro influencia o processo em que há aplicação de apenas de H_2O_2 , potencializando o poder de oxidação das moléculas orgânicas. O perfil cromatográfico, exposto na Figura 30, gerado no HPLC para o processo Fenton apresenta um decaimento dentro do mesmo tempo da Figura 29, apresentando um pico levemente inferior aos 2 minutos e 40 segundos se comparado ao registrado no $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

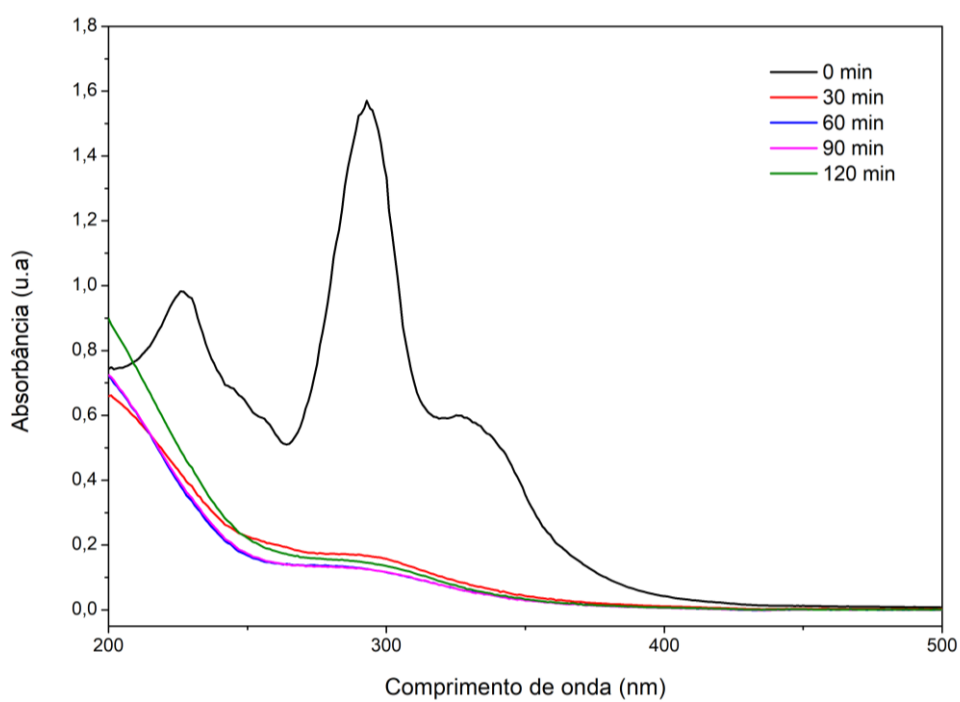
Tratando da análise UV-VIS para o processo Fenton obteve-se um perfil distinto dos outros antes registrados, com um decaimento mais intenso do pico no comprimento de onda de 288 nm quando relacionado ao $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Sendo notável o perfil dessemelhante da amostra de 0 minutos e as seguintes, não havendo um segundo pico na continuidade do experimento, em que há um padrão no desempenho de absorbância ultravioleta das amostras 30, 60, 90 e 120 minutos.

Figura 30. Decaimento do pico cromatográfico da ofloxacin durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 com Fe^{+2} no HPLC.



Fonte: Autoria própria

Figura 31. Espectros de absorção no ultravioleta durante os 120 minutos de degradação utilizando processo H_2O_2 com Fe^{+2} .



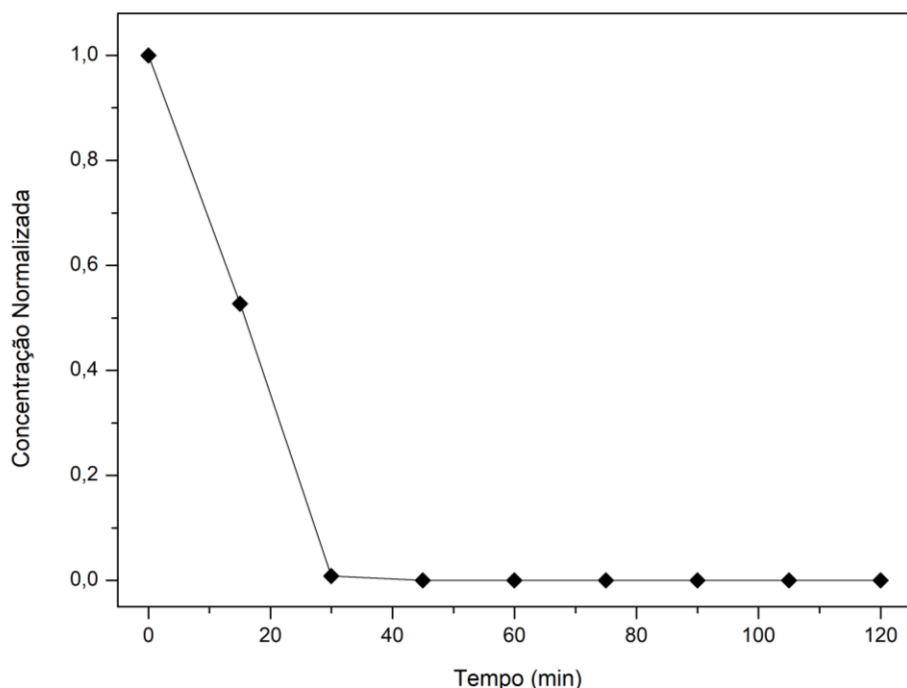
Fonte: Autoria própria

5.3.6. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$

O processo Foto-Fenton consiste na geração de H_2O_2 a partir do EDG com o sistema UV acoplado e atuação do Fe^{2+} para intensificar o processo de geração do radical hidroxila e, por consequência, aumentar a eficiência de degradação de ofloxacina. A Figura 32 apresenta o decaimento da concentração do fármaco.

Neste processo pode-se alegar que a eficiência obtida entre os processos anteriores é combinada, atingindo eficiência máxima devido à associação destes. O H_2O_2 tem sua produção baseada na inserção de O_2 no sistema, a atuação da radiação UV proporciona a clivagem da molécula H_2O_2 , induzindo uma geração maior ainda de radical hidroxila. Por fim, a radiação UV influencia também na geração do radical $\text{OH}^\bullet$ pela quebra da molécula $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. As reações que ocorrem estão expostas pelas Equações 22, 23, 24 e 25.

Figura 32. Curva da concentração residual de ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$.



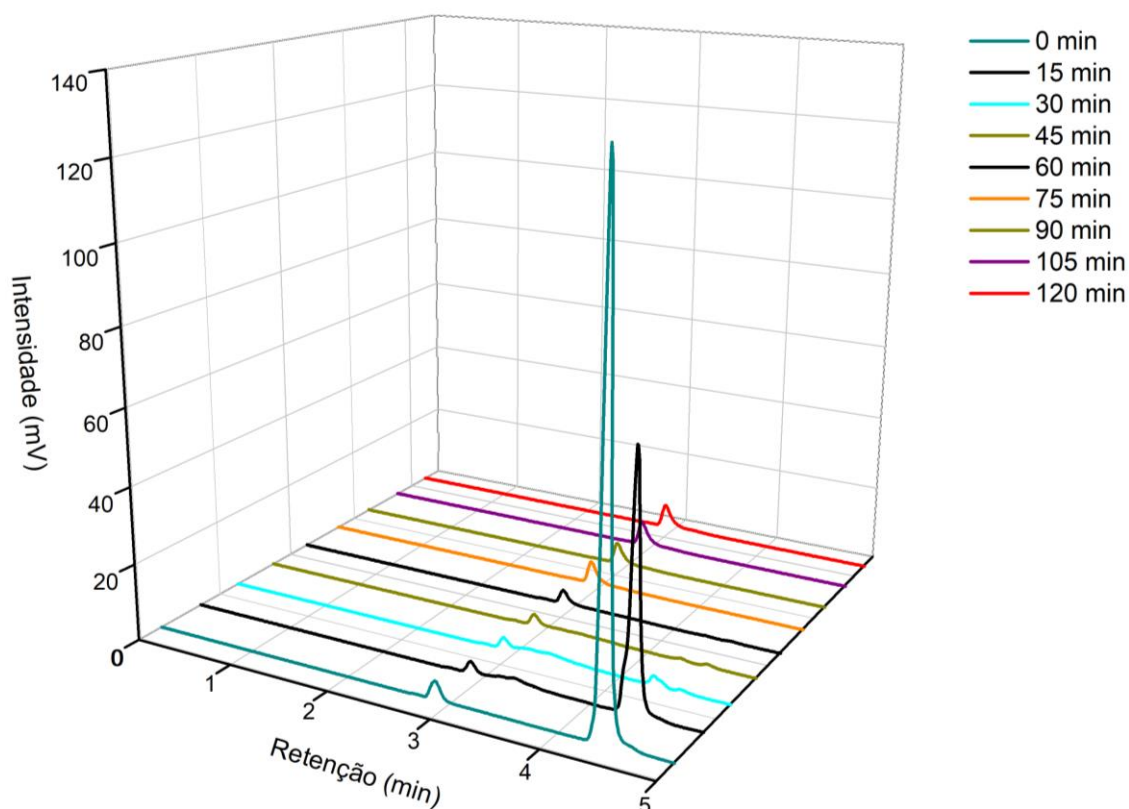
Fonte: Autoria própria

É possível notar uma diminuição intensa do fármaco já nos 30 minutos iniciais do experimento, com praticamente total degradação de ofloxacina, abaixo do limite de detecção do equipamento, promovendo apenas um perfil linear já estabilizado em zero na continuidade do experimento. O resultado é coerente com o esperado,

devido a associação dos processos em que há influência positiva na geração de peróxido, pela aplicação de UV no processo Fenton, caracterizando o Foto-Fenton.

O perfil obtido no cromatógrafo líquido de alta eficiência é exemplificado na Figura 33, sendo possível observar um decaimento intenso do pico aos 4,3 minutos já próximo do eixo aos 30 minutos, com um possível indício de subproduto formado aos 2 minutos e 40 segundos, com um perfil de diminuição no início com um perfil de aumento gradativo no final do experimento.

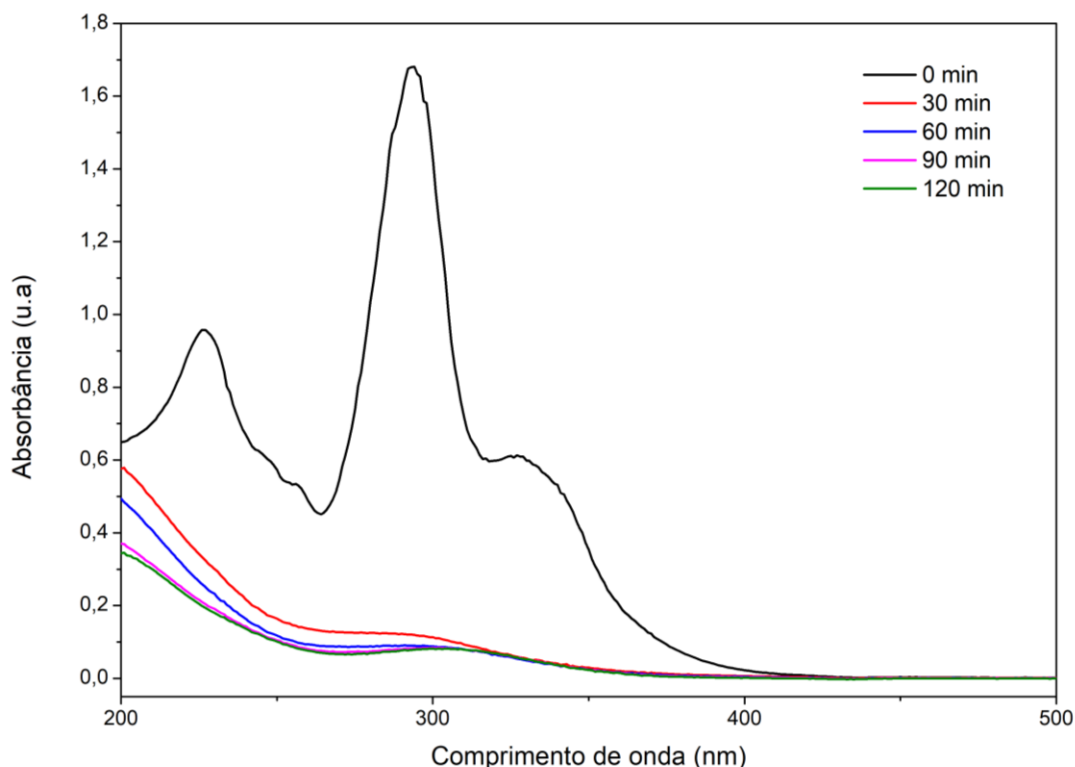
Figura 33. Decaimento do pico cromatográfico da ofloxacina durante os 120 minutos de degradação utilizando processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ no HPLC.



Fonte: Autoria própria

A análise UV-VIs realizada utilizando Foto-Fenton mostra uma acentuada diminuição do espectro no comprimento de onda de 288nm já aos 30 minutos de experimento, expondo uma consonância com a análise do HPLC e de concentração de ofloxacina.

Figura 34. Espectros de absorção no ultravioleta durante os 120 minutos de degradação utilizando processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$.



Fonte: Autoria própria

O pico obtido nos experimentos anteriores no comprimento de onda de 220 nm foi registrado apenas na primeira amostra, no início da análise. Nas outras amostras ao longo do estudo, o processo Foto-Fenton influenciou a não formação do segundo pico, apresentando um perfil similar entre as análises de 30, 60, 90 e 120 minutos.

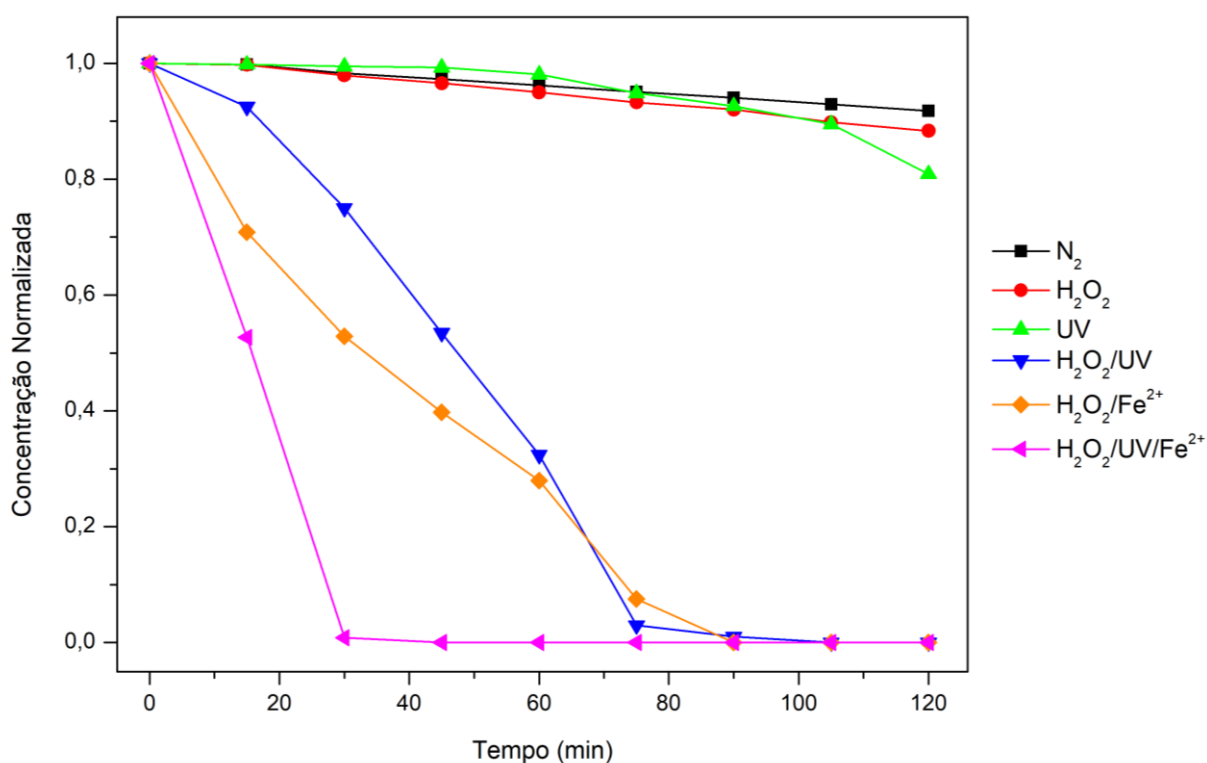
Este perfil do Foto-Fenton, destoante, dos outros processos se deve ao ser grande poder de degradação, devido à ação dos dois catalisadores, que são capazes de produzir mais radical hidroxila e aumentar a capacidade de remoção como teorizado anteriormente, com isto, nota-se que a segunda amostra (30 minutos) estabelece o perfil para as outras amostras, assim como a análise HPLC e de concentração residual.

5.3.7. Comparativo entre processos

5.3.7.1. Degradação

No comparativo entre os processos aplicados nas degradações, obteve-se primeiramente, um gráfico comparativo do decaimento das concentrações normalizadas de ofloxacina nos experimentos, ilustrado pelo gráfico da Figura 35.

Figura 35. Comparação da fração residual de ofloxacina ao longo dos 120 minutos após aplicação de diferentes sistemas para degradação em reator de fluxo em batelada.



Fonte: Autoria própria

O gráfico pode ser separado em duas regiões de performance, com os três processos, $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, H_2O_2/Fe^{2+} e H_2O_2/UV configurando os melhores desempenhos quanto à degradação da ofloxacina e os processos, anódico, H_2O_2 e UV obtendo resultados inferiores aos anteriores e similares entre eles.

Tratando da primeira seção do gráfico, o processo $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$ caracteriza de forma clara resultados superiores no decaimento da concentração devido a sua grande capacidade de produção do radical hidroxila, a combinação da geração de peróxido de hidrogênio pelo eletrodo de difusão gasosa com UV acoplado e adição

de ferro no reator de fluxo em batelada executa uma alta eficiência de degradação, com total degradação do composto ofloxacina aos 30 minutos de experimento.

Os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentaram um comportamento semelhante, com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ obtendo uma degradação mais intensa no início do experimento, apresentando um decaimento de 47,11% da ofloxacina nos 30 minutos iniciais, enquanto $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentou um decaimento de 25,12% no mesmo período.

Ao longo do experimento, o processo de degradação da técnica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentou uma acentuação da degradação, com um decaimento de 97,08% aos 75 minutos enquanto o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ apresentava, na mesma etapa, diminuição de 92% de ofloxacina. Por fim, os dois alcançaram total degradação do princípio ativo aos 90 minutos, caracterizando dois processos de alta eficiência de decomposição deste fármaco.

Os sistemas anódicos, H_2O_2 e UV aferiram eficiências de degradação inferiores aos outros sistemas previamente discutidos, com 8,25 %, 11,69% e 19,11% de degradação de ofloxacina ao final do experimento, respectivamente, caracterizando o processo UV levemente superior aos outros dois, intensificado durante os últimos 30 minutos, com uma alta semelhança durante os 90 minutos prévios.

Em síntese, obteve-se durante os 120 minutos de estudo de degradação de ofloxacina a total remoção do princípio ativo nos sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$, determinando estes como os mais indicados para aplicação de remoção do antibiótico nos efluentes, com preponderância do Foto-Fenton, que aferiu a remoção total nos 30 minutos iniciais.

Na conferência com a literatura para tratar primeiramente dos processos de degradação, pode-se constatar que a ordem de eficiência das técnicas utilizadas na remoção do fármaco está coerente, em que LIMA (2019), ROCHA (2017) e BARROS (2014) também constataram que o processo Foto-Fenton foi o mais eficiente na degradação do ciprofloxacina e dipirona, respectivamente. Também foi observada a baixa atuação de remoção do processo anódico e que a assimilação dos processos também obteve resultados mais eficientes na remoção dos fármacos.

Analizando os estudos de degradação por processos oxidativos avançados do antibiótico ofloxacina, confere-se, utilizando diversas literaturas, que os resultados de degradação do fármaco obtiveram caráter satisfatório e coerente com os desempenhados por outros trabalhos. PERES (2014) estudou a degradação da ofloxacina utilizando fotólise direta, peróxido de hidrogênio e a associação destes processos para remover 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ofloxacina.

No processo H_2O_2 , a degradação do fármaco foi de 20% após 60 minutos, enquanto na técnica UV foi verificado remoção de 51%, sendo que o comprimento de onda UV utilizado foi o mesmo, de 254 nm, e a concentração de peróxido de hidrogênio de 6,77 mmol L^{-1} , volume de 1.000 mL e pH 3,0. Indicando uma maior eficiência de remoção pelo processo UV, o mesmo constatado neste estudo. A remoção utilizando peróxido de hidrogênio isoladamente foi semelhante ao verificado neste estudo, enquanto a fotólise direta de PERES (2014) foi levemente superior na eficiência de remoção da ofloxacina.

Na associação destes dois métodos, sob mesmas condições, PERES (2014) observou total degradação do fármaco após 60 minutos, ao mesmo tempo que neste estudo este processo também foi capaz de degradar totalmente a ofloxacina no efluente após 90 minutos. Em outra linha de pesquisa LIN et al. 2016 estudou a degradação da ofloxacina em uma amostra de 10 mg.L^{-1} , utilizando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, também utilizando 254 nm como comprimento de onda e concentração de peróxido de hidrogênio de 0,27 g.L^{-1} em reator de fluxo em batelada, com volume de 3 litros, em que constatou-se a total degradação após 90 minutos, resultado bastante semelhante ao verificado neste trabalho também utilizando POA, com ambos os estudos utilizando pH 3,0.

DU et al. (2019) estudou a degradação de ofloxacina utilizando os processos UV, H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ sob as condições: 254 nm, 30 mg L^{-1} de ofloxacina, 100 ml de solução e pH 3,0. Seus resultados indicaram 4% de degradação utilizando H_2O_2 , após 120 minutos, enquanto o processo UV, aplicado isoladamente alcançou 22% no mesmo tempo. Quando acoplados, a eficiência de remoção do antibiótico foi de 82% também após 2 horas, não sendo capaz de remover totalmente o fármaco como constatado neste trabalho.

Na análise da literatura dos processos Fenton e Foto-Fenton para a degradação da ofloxacina, DU et al. (2019) aferiu 23% de degradação do fármaco utilizando Fenton em 120 minutos, resultado bastante inferior ao encontrado neste trabalho. Enquanto no processo Foto-Fenton houve total degradação depois de 100 minutos, resultado também menos eficiente do que o encontrado neste trabalho. Continuando com a literatura de Foto-Fenton, QIN et al. (2020) em seu estudo utilizando pH 3,0, 30 mg.L⁻¹ de ofloxacina, 250 mL de volume, UV também de 254 nm e 0,30 mL de peróxido de hidrogênio (30%) como condições aferiu degradação de 57,9% após 180 minutos.

A maior eficiência de degradação deste estudo, nos processos Fenton e Foto-Fenton em comparação ao de QIN et al. (2020) e DU et al. (2019) pode ser justificada pela maior concentração de peróxido de hidrogênio gerada dentro do reator utilizando eletrodo de difusão gasosa, considerando o fornecimento ilimitado de oxigênio no meio reacionário e mais ferro administrado nos processos, com isso, a eficiência foi superior.

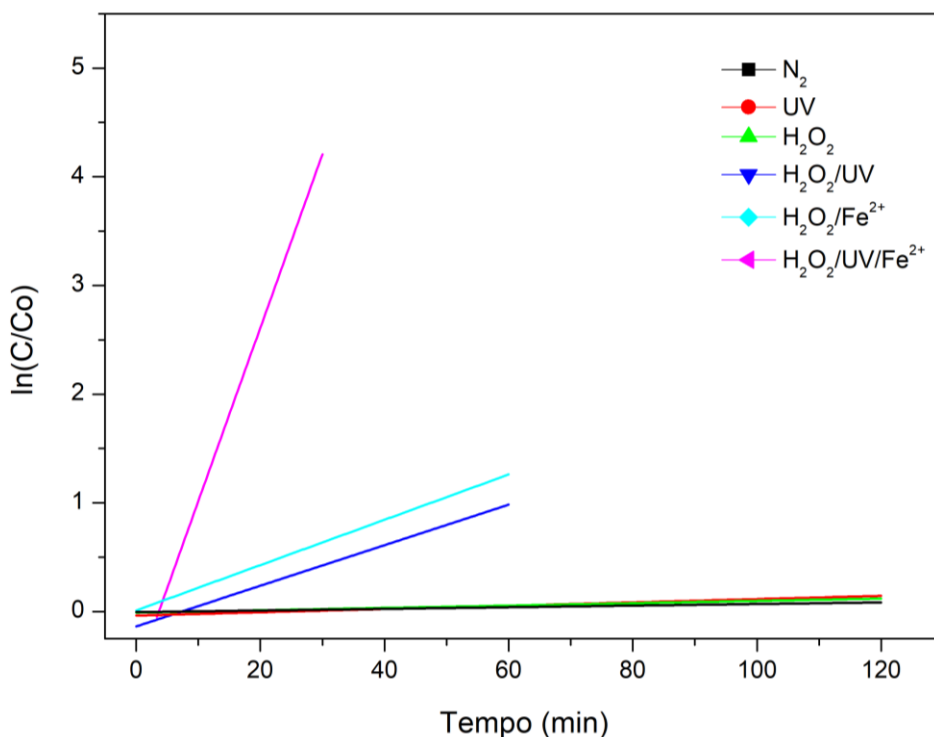
5.3.7.2. Cinética de reação

A fim de se determinar a velocidade inicial da reação relacionada ao tempo de decaimento da concentração do fármaco, calcula-se a cinética da reação. Para isto, utiliza-se o modelo de pseudo-primeira ordem devido a dependência exclusiva da concentração do composto inicial, a partir da Equação 28 (NASCIMENTO, 2014; MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2016).

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (28)$$

Sendo C como concentração da ofloxacina em um determinado tempo até a estabilização, C₀ como concentração inicial do antibiótico, ambas em mg.L⁻¹, k como a constante de velocidade e t como tempo em minutos para a estabilização. Com isto, obtém-se o gráfico da Figura 36, os resultados dos processos de degradação.

Figura 36. Perfil linear de decaimento da concentração de ofloxacina ao longo dos experimentos para cada processo de degradação.



Fonte: Autoria própria

Por meio da Tabela 8, é possível notar que o valor obtido para a constante de velocidade do processo de Foto-Fenton foi o maior entre os processos com um k de $159,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ da degradação do antibiótico, devido a sua maior eficiência na degradação do fármaco.

Tabela 8. Valores da constante de velocidade k para as técnicas de degradação.

Processo	Remoção (%)	$k (10^{-3} \text{ min}^{-1})$
N_2	8,25	0,74
H_2O_2	11,69	1,08
UV	19,11	1,51
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	100	18,68
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	100	20,85
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$	100	159,79

Fonte: Autoria própria

Destaca-se que, no cálculo deste processo, apenas foram consideradas as amostras até os primeiros 30 minutos, devido a sua total degradação após este

tempo, ou seja, abaixo do limite de detecção do equipamento, que, quando aplicado na Equação 28, $\ln(C/Co) = 0$. Seguido ao Foto-Fenton, o processo Fenton apresentou uma constante de velocidade de $20,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, caracterizando-o como o segundo maior resultado

Assim como nos resultados de degradação do fármaco, os valores obtidos pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foram similares aos do Fenton, com um k de $18,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Por fim, os processos UV, H_2O_2 e N_2 apresentaram constantes de velocidades menores, com o menor valor do processo N_2 com $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Os resultados são demonstrados com perfil linear por meio gráfico na Figura 36.

Sendo assim, nota-se que quando os processos são utilizados de maneira desassociada, o UV foi o que apresentou maior valor de cinética de velocidade. O ferro, como ocorrido na degradação, caracterizou uma elevação desta constante, e o acoplamento de todos os processos provocou um aumento de 766% em comparação ao que utilizou apenas ferro e peróxido de hidrogênio. Este número consideravelmente maior do Foto-Fenton em relação ao Fenton e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ se deve ao tempo de degradação menor deste processo, que degradou totalmente o antibiótico em 30 minutos apenas, enquanto os outros dois processos, enquanto os outros dois processos levaram cerca de 90 minutos para atingir aquele mesmo resultado. Com isso, a velocidade cinética de reação, ligada diretamente ao tempo de degradação, obteve tal valor, bastante inferior ao Foto-Fenton.

5.3.7.3. TOC

O carbono orgânico total funciona como um indicativo da carga orgânica presente em um efluente. Quando está dissolvido, assume papel preponderante no desenvolvimento da comunidade algal no ecossistema aquático, funcionando como agente precipitador de nutrientes na camada bentônica para a produção primária. Também atua no processo de fotossíntese, por intermédio da interferência na penetração das radiações solares no corpo hídrico (LIBANIO et al. 2000).

Quando em excesso, propicia o desenvolvimento de toxicidade à água, por meio das toxinas produzidas pelas algas. Quando ingeridas sem o devido tratamento, podem causar distúrbios orgânicos de distintas naturezas. Para isso,

medimos o TOC para determinar a concentração dos contaminantes orgânicos, à base de carbono (LIBANIO et al. 2000).

A respeito do teor de carbono orgânico total (TOC) examinado, elaborou-se a Tabela 9, em que há demonstração dos teores iniciais e finais de carbono orgânico e da redução percentual de todos os processos aplicados nas degradações.

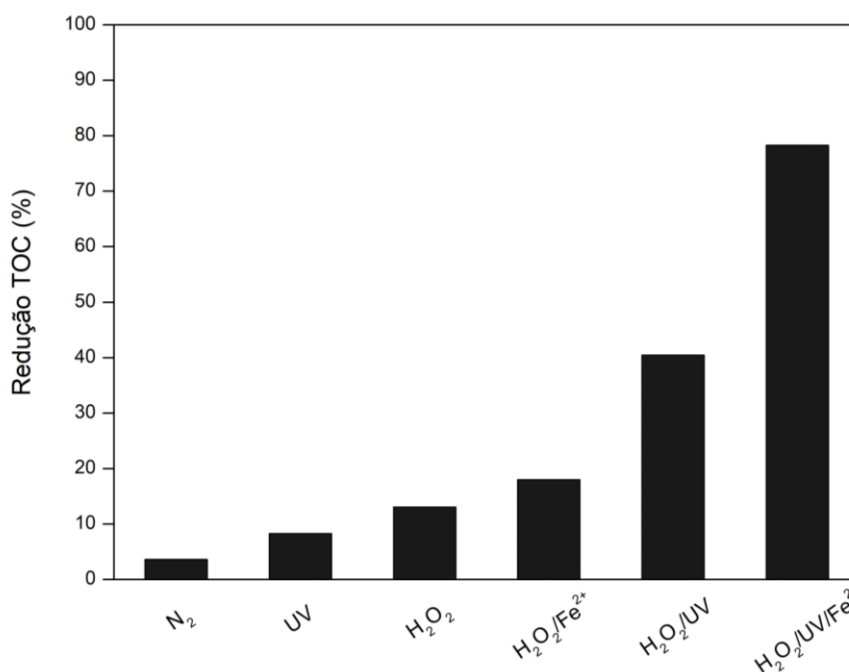
Tabela 9. Valores de remoção de TOC para os processos de degradação.

Processo	Concentração Final (mg.L ⁻¹)	Mineralização (%)
N ₂	49,58	3,58
H ₂ O ₂	46,52	13,06
UV	47,21	8,26
H ₂ O ₂ /UV	33,33	40,45
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	43,12	17,98
H ₂ O ₂ /UV/Fe ²⁺	11,25	78,26

Fonte: Autoria própria

A utilização da Tabela 9 possibilitou a geração do gráfico exposto na Figura 37, em que há uma ilustração em barras das performances do decaimento de teor de carbono orgânico para os processos executados nas degradações da ofloxacina.

Figura 37. Comparação dos níveis de redução de TOC em porcentagem, utilizando os processos de degradação no período de análise de 120 minutos.



Fonte: Autoria própria

Com auxílio da Tabela 9, verifica-se que a maior redução de teor de carbono orgânico total registrada foi no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ (Foto-Fenton) aferindo o valor de 78,26% de redução da concentração de carbono orgânico. Em seguida, o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentou um decaimento de 40,45%, classificando com o segundo melhor desempenho.

O processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ obteve uma diminuição de 17,98% no teor de carbono orgânico. Consecutivamente, o método utilizando apenas H_2O_2 obteve um decréscimo de 13,06%. Por fim, os dois métodos que alcançaram resultados inferiores foram o UV e N_2 com 8,26 e 3,58%, respectivamente.

O resultado se mostrou satisfatório e dentro do esperado, em consonância aos resultados obtidos nas análises de decaimento da concentração do princípio ativo ofloxacina, em que o processo Foto-Fenton, que tem maior capacidade de geração de radical hidroxila graças à ação em conjunto dos catalisadores.

A fim de se estudar se as concentrações finais de TOC obtidas estão dentro dos limites impostos pelos órgãos reguladores do Brasil, adaptou-se a Tabela 10 com base na CONAMA 357/2005 que estabelece níveis de TOC e pH para algumas classes de água.

Tabela 10. Limites de parâmetros para classes de corpos hídricos estipulados pela CONAMA 357/2005.

Classificação Corpo Hídrico	Classe de Águas	TOC (mg.L^{-1})	pH
Águas Doces	1	-	6,0 – 9,0
	2	-	6,0 – 9,0
	3	-	6,0 – 9,0
	4	-	6,0 – 9,0
Água Salinas	1	3,0	6,5 – 8,5
	2	5,0	6,5 – 8,5
	3	10,0	6,5 – 8,5
Águas Salobras	1	3,0	5,0 – 9,0
	2	5,0	5,0 – 9,0
	3	10,0	5,0 – 9,0

Adaptado de CONAMA BRASIL (2005)

As classificações dos corpos hídricos pela CONAMA 357/2005 são feitas de acordo com a salinidade da água. As águas doces são aquelas com salinidade menor que 0,5%; as salobras possuem, de 0,5% a 30%; e as salinas, maior que 30%. Já a classe das águas é feita de acordo com seu uso, podendo ser para abastecimento humano, recreação aquática, aquicultura, atividades de pesca e a dessedentação de animais, no caso das águas doces. Nas águas salinas, não pode haver o consumo com esse nível de salinidade, então sua classificação fica em torno da pesca, recreação e navegação. Por fim, as águas salobras, dependendo da sua salinidade específica, podem ser classificadas como abastecimento humano após tratamento, irrigação de alimentos, pesca amadora e recreação.

A Resolução é bastante subjetiva, não disponibilizando informações de tratamento para efluentes mais complexos, como fármacos, têxteis e papel, por exemplo, de fontes antrópicas. A respeito das concentrações de TOC, a Resolução não especifica a concentração de carbono orgânico total para águas doces, tratando apenas de águas salinas e águas salobras. Para águas doces a ênfase se estabelece em DBO₅ (Demanda Bioquímica de Oxigênio), que não possui foco neste trabalho.

Das técnicas de degradação aplicadas, nenhuma atingiu os parâmetros mínimos para serem lançadas no efluente sem outras formas de tratamento, em relação ao TOC. A com melhor desempenho foi a Foto-Fenton, que com sua concentração final de 11,25 mg.L⁻¹, chegou próxima do limite de 10 mg.L⁻¹ da classe 3 de águas salobras e salinas. Sendo assim, é necessário que o efluente passe por um tratamento físico-químico e biológico para que tenha seu lançamento dentro das diretrizes estabelecidas para a CONAMA 357/2005.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, Environmental Protection Agency, EPA) possui parâmetros mais restritivos, com limite de apenas 2,0 mg.L⁻¹ de TOC para usos indiretos da água, que seria o equivalente às classes de águas salinas e salobras. Com isso, o resultado também não atingiu os limites estabelecidos pela EPA, segundo a norma EPA/600/R-12/618 de 2012.

Assim como no estudo de degradação de fármaco, analisou-se os estudos da literatura para conferência das eficiências de remoção de TOC, LIMA (2019),

ROCHA (2017) e BARROS (2014) também aferiram o melhor desempenho para o processo de Foto-Fenton, com Fenton e H₂O₂/UV na ordem de eficiência de mineralização e, por fim, UV, H₂O₂ e N₂ aplicados separadamente na remoção do carbono orgânico total.

Tratando da mineralização da ofloxacina com as literaturas abordadas no estudo de degradação, PERES (2014) obteve mineralização de 30 e 40%, após 240 minutos, para os processos UV e H₂O₂, respectivamente. As condições do estudo eram: amostra inicial de ofloxacina de 500 µg.L⁻¹, 254 nm, volume de 1.000 mL, pH 3,0 e 6,77 mmol L⁻¹. Neste trabalho, o experimento foi de 120 minutos, com as taxas de remoção condizentes para os processos aplicados, também notando melhor eficiência de remoção de TOC para o processo H₂O₂ em comparação à fotólise direta.

LIN et al. (2016), constatou, em seu estudo, que houve mineralização 73% utilizando o processo H₂O₂/UV após 120 minutos e 89% após 180 minutos, sob as condições: amostra de 10 mg.L⁻¹, 254 nm, 0,27 g.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio em um reator de fluxo em batelada de 3 L e pH 3,0. Resultado superior ao aferido neste trabalho, que resultou em 40% de mineralização, considerando as diferenças de condições.

QIN et al. (2020), em seu estudo de mineralização utilizando Fenton com H₂O₂ adicionado, verificou a remoção de 25,0% de TOC em 240 minutos, enquanto este trabalho observou a remoção de 18% em 120 minutos do carbono orgânico total, também utilizando este processo. As condições realizadas eram de pH 3,0, 30 mg.L⁻¹, 250 mL de volume e 0,30 mL de peróxido de hidrogênio (30%), aferindo resultado similar, considerando também as condições diferentes de concentração de peróxido adicionado e tempo de reação.

5.3.7.4. Consumo energético da degradação

Em conjunto às taxas de degradação do antibiótico e remoção do carbono orgânico total, o consumo energético de cada processo aplicado também deve ser analisado. Para isto, utiliza-se a Equação 29 exposta, utilizando a taxa de mineralização obtidas.

$$CE = \frac{i E t}{1000 \Delta TOC} \quad (29)$$

Sendo a corrente aplicada representada por i em A, potencial de célula caracterizado por E em V, tempo de experimento por t em h e ΔTOC representando o diferencial da massa de carbono orgânica inicial pela final em kg, com o resultado configurado em kWh.kg⁻¹ TOC. Os resultados obtidos podem ser visualizados a partir da Tabela 11, com as respectivas frações de mineralização. No processo de degradação utilizando apenas UV, não há consumo energético na reação devido a não aplicação de corrente, com gasto somente da lâmpada UV.

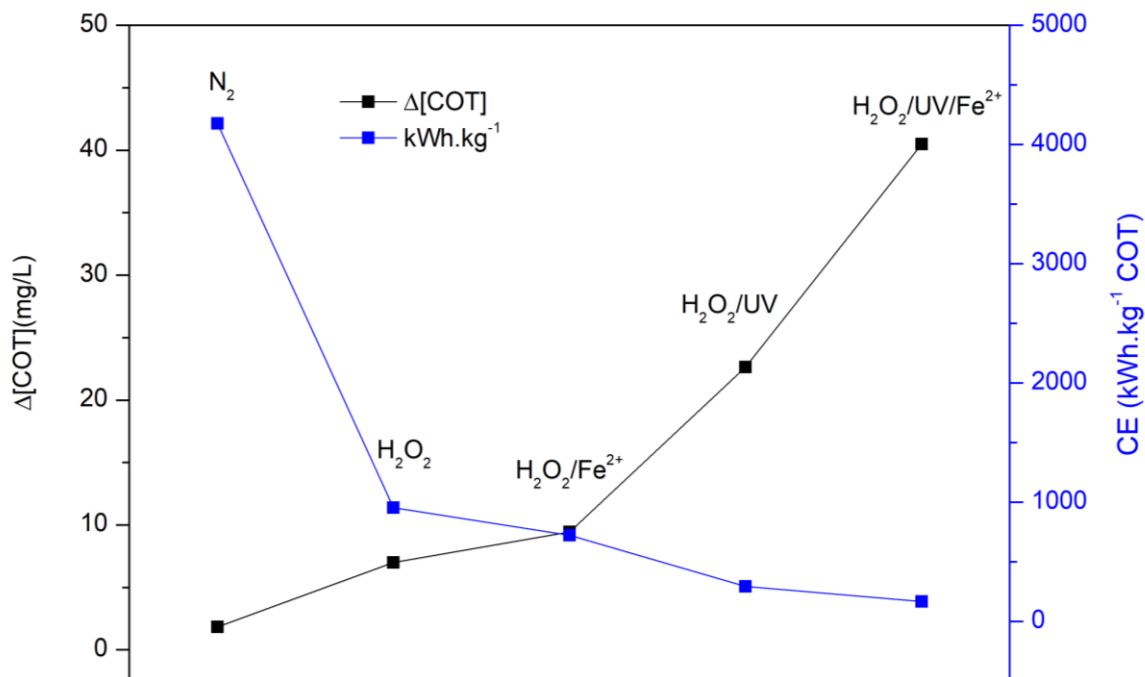
Tabela 11. Consumo energético dos processos aplicados na degradação.

Processo	Mineralização (%)	Consumo energético (kWh.kg ⁻¹ TOC)
N ₂	3,58	4175,54
H ₂ O ₂	13,06	955,21
UV	8,26	-
H ₂ O ₂ /UV	40,45	294,21
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	17,98	721,80
H ₂ O ₂ /UV/Fe ²⁺	78,26	166,39

Fonte: Autoria própria

A partir da Tabela 11, elaborou-se o gráfico da Figura 38 para melhor visualização dos resultados e do efeito comparativo.

Figura 38. Comparativo entre o consumo energético e o teor de redução de TOC para cada processo de degradação no reator de fluxo em batelada.



Fonte: Autoria própria

É possível destacar o alto consumo energético do processo anódico (N₂), com 4175,5 kWh.kg⁻¹ TOC devido a uma baixa taxa de mineralização (3,58%) do carbono orgânico, visto que o tempo de reação de 2 horas e volume de 2 litros foram os mesmos para os outros processos e não houve uma variação tão significativa entre eles, tampouco quanto ao potencial das células.

Prossegue-se com os consumos energéticos dos processos H₂O₂ e Fenton, com os respectivos valores registrados de 955,2 e 721,8 kWh.kg⁻¹ TOC, mostrando um decaimento do consumo energético ao mesmo tempo em que a taxa de mineralização dos componentes orgânicos presentes aumenta onde a intersecção entre as linhas do gráfico ocorre no processo Fenton, invertendo os perfis das curvas de consumo energético e taxa de remoção de TOC.

O processo H₂O₂/UV apresentou um consumo energético 294,2 kWh.kg⁻¹ TOC devido a sua taxa de mineralização de 40,45% ao longo do experimento. Por fim, o melhor resultado obtido quanto ao consumo energético junto à taxa de mineralização foi do processo Foto-Fenton, que apresentou o consumo energético de 166,4 kWh.kg⁻¹ TOC, em virtude da sua alta eficiência de remoção do carbono

orgânico. Com isso, a eficiência de mineralização por energia foi a melhor entre os processos aplicados na degradação da ofloxacina.

5.3.8. Foto-Fenton de longa duração

Com o objetivo de estudar a performance da degradação da ofloxacina e a mineralização total do composto, para atingir o parâmetro máximo de carbono no efluente pela CONAMA 357/2005, aplica-se o processo Foto-Fenton durante 6 horas (360 minutos) em um cenário de longa duração. A escolha deste processo se deu pelo seu melhor desempenho na degradação e pela maior eficiência na remoção do carbono orgânico do fármaco entre os processos estudados anteriormente, alcançando 78% de mineralização, com 11 mg.L⁻¹ residuais.

Assim como no experimento Foto-Fenton, houve a total degradação do fármaco em um curto espaço de tempo. A partir disso, foi determinado o estudo da mineralização do fármaco, que no processo Foto-Fenton de 2 horas atingiu 78%, para que fossem constatados os níveis de remoção de carbono orgânico total do efluente. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para as análises de TOC.

Tabela 12. Valores de TOC utilizando Foto-Fenton de longa duração (6 horas).

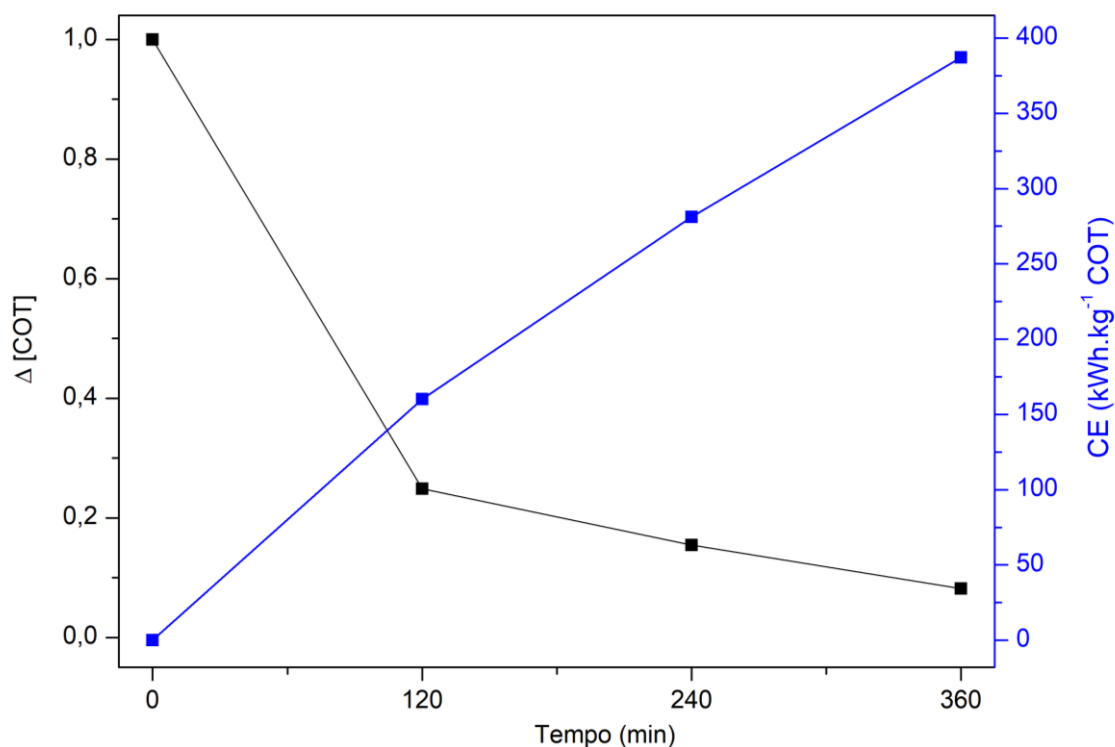
Processo (-1,0V)	0 min (mg.L ⁻¹)	120 min (mg.L ⁻¹)	240 min (mg.L ⁻¹)	360 min (mg.L ⁻¹)	Redução (%)
Foto-Fenton	52,83	13,15	8,17	4,31	91,84

Fonte: Autoria própria

Nota-se que o estudo utilizando Foto-Fenton removeu 91,84% do carbono orgânico total, representando uma remoção adicional de 13,6% em comparação ao processo com 2 horas de duração realizado anteriormente. A concentração de 4,31 mg.L⁻¹ de carbono orgânico, após 360 minutos, respeita os limites estabelecidos pela CONAMA 357/2005 de 5,0 mg.L⁻¹ e 10 mg.L⁻¹, respectivamente, na classificação de água salina e salobra das classes 2 e 3, segundo a Tabela 12. Se tratando do teor de carbono orgânico limitante no efluente, é permitido o lançamento para os usos do corpo hídrico de pesca amadora, recreação, navegação e harmonia paisagística.

A curva de mineralização de TOC pelo consumo energético ao longo do experimento, a partir da Equação 29, está representada pela Figura 39.

Figura 39. Consumo energético com a remoção de TOC durante 6 horas utilizando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ no reator de fluxo em batelada.



Fonte: Autoria própria

O consumo energético aferido nos primeiros 120 minutos foi similar ao registrado no experimento Foto-Fenton de 2 horas com $160 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TOC}$. Ao final da análise, após 6 horas, o consumo energético foi de $387 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TOC}$ representando 141% a mais do que aos 120 minutos.

5.3.9. Associação POA e Clássicos

Tratando da incorporação dos processos oxidativos avançados utilizando EDG nos tratamentos clássicos, visando a degradação de fármacos, principalmente antibióticos, nos efluentes. A partir dos resultados obtidos, é possível utilizar exemplos de estudos recentes para a discussão das vantagens, desvantagens e limitações. Nos tratamentos clássicos, as fases preliminar, primária e secundária tratam os efluentes antes do lançamento, mesmo assim, os antibióticos não são completamente degradados. Entretanto, este tipo de tratamento ainda apresenta certas vantagens, caracterizando a associação como o melhor cenário.

O processo de coagulação e floculação, responsáveis pelo tratamento primário da matéria orgânica utilizando métodos físico-químicos são de operação simples, baixo investimento e fácil manutenção devido ao baixo custo dos reagentes e ao baixo maquinário empregado. Neste processo, há uma pequena retirada de uma fração dos antibióticos, entretanto a retirada não é promovida por uma degradação, havendo a formação de subprodutos com baixo potencial de contaminação. No processo, ocorre a transferência destes antibióticos do efluente líquido para o lodo, que necessita uma correta disposição para que não haja contaminação do solo potencializada pela lixiviação (JELIC et al. 2011).

O tratamento biológico, anaeróbio e aeróbio, que compõe a etapa secundária do tratamento também possui um baixo nível de investimento operacional, com fácil manutenção e um maquinário não tão complexo para o emprego do processo; o foco, entretanto, desta etapa, é a matéria orgânica solúvel. Por outro lado, apesar do baixo custo, os sistemas aeróbicos necessitam de grande área física, possuem uma baixa velocidade de remoção dessa MO e há, também transferência das moléculas de antibióticos do efluente líquido para o lodo gerado, no caso dos processos anaeróbicos. (JELIC et al. 2011; BOTTREL, 2012).

Após as etapas primárias e secundárias, a discussão passa a ser sobre a etapa terciária, que trata de processos que possuem foco no polimento final no efluente para lançamentos nos corpos d'água, comumente aplicados para efluentes específicos que necessitam remoção de nutrientes residuais.

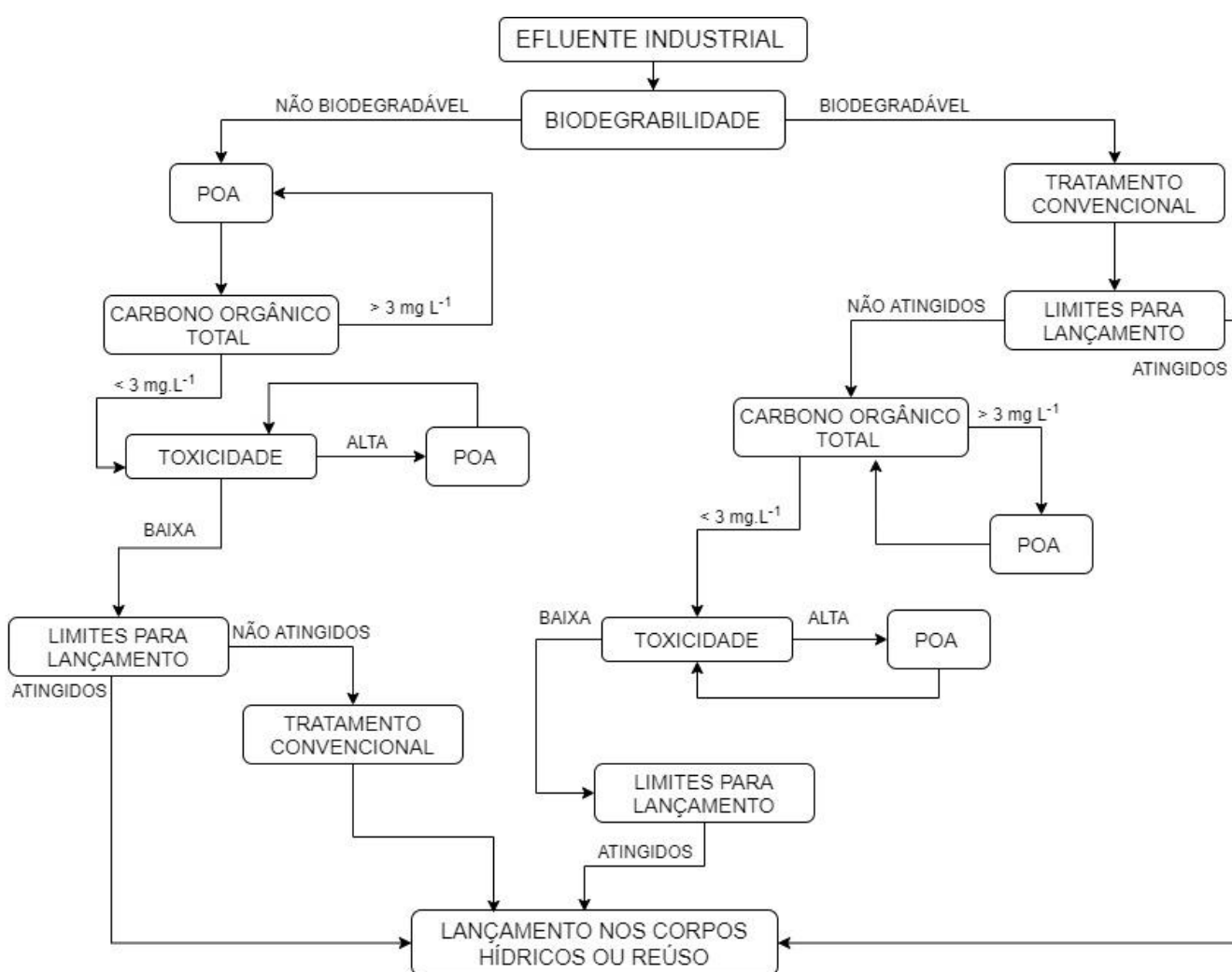
Atualmente, a utilização de membranas no processo de separação possui como pontos positivos a alta seletividade, a não alteração química das moléculas e o baixo consumo de energia, fator importante para cidades com baixa capacidade energética ou afastadas. Sua desvantagem reside no alto custo de aplicação inicial, devido ao material específico e, também, na necessidade de tratamento dos concentrados em corrente (BRITO, 2013; ABDELMELEK et al. 2011).

Com fundamentação nas literaturas apresentadas neste estudo e resultados obtidos, pode-se embasar a utilização de POA via EDG na geração de H_2O_2 , para suprir eventuais lapsos de degradação da ofloxacina, principalmente, na etapa terciária de um tratamento convencional. Este fato, se deve às taxas de remoção do

antibiótico utilizando o processo Foto-Fenton, Fenton e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ que foram capazes de remover completamente o fármaco do efluente amostrado.

Para isto, foi elaborado um fluxograma de possíveis oportunidades de aplicação de POA, em efluente industrial, em associação com outras técnicas de tratamento clássicos, podendo ser modelado para diversos tipos de fármacos, mas será discorrido tratando da ofloxacina para efeito de eficiência. O fluxograma é esquematizado por meio da Figura 40.

Figura 40. Fluxograma de possíveis aplicações de associação de POA com tratamentos clássicos em efluentes específicos.



Fonte: Adaptado de MALATO et al. (2009)

A partir do fluxograma, disserta-se, que a verificação inicial do efluente, deve ser sua característica biodegradável, que é definida pela facilidade que uma substância química de estrutura complexa é convertida em moléculas mais simples quando sofre oxidação. Com isso, é possível determinar se os contaminantes podem

ser degradados biologicamente (MALATO, 2009). Esta análise preliminar, consegue determinar o caminho a ser seguido e ordem dos processos.

Na hipótese de biodegradabilidade, utiliza-se os processos químicos e biológicos (tratamento convencional). Caso, os limites de lançamentos, estipulados pelas Resoluções da CONAMA 430/2011 e 357/2005, sejam atingidos, não há necessidade de aplicação de POA, podendo ser lançados nos corpos hídricos ou reutilizados. Na condição de limites não alcançados, verifica-se o teor de TOC, caso seja maior que 3 mg.L⁻¹, reaplica-se o POA. Sendo menor que 3 mg.L⁻¹, concentração suficiente para o foco do efluente passar a ser DQO, verifica-se a toxicidade.

Esta, pode ser descrita, como a capacidade de causar efeitos tóxicos em indivíduos, comunidades e meio ambiente por meio de compostos químicos e agentes físicos. Através de movimentos via cadeia alimentar, conversões químicas e biotransformação (WALKER et al. 2006). A toxicidade possui uma relação com a biodegradabilidade, podendo ser um indicador alternativo em muitos casos, entretanto, a toxicidade possui a característica de mudar continuamente durante o tratamento. Para isto, verifica-se a toxicidade como complemento dos testes de biodegradabilidade, pois, uma toxicidade reduzida, é um bom indicador, que uma baixa biodegradabilidade foi alcançada (MALATO, 2009).

A toxicidade sendo baixa e os limites sendo atingidos, pode-se realizar o lançamento. Na condição de continuarem altas, por meio de testes, utiliza-se POA novamente. Como o processo abordado nessas possíveis aplicações de POA seria o Foto-Fenton, as reaplicações de POA são para suprir qualquer norma da resolução, lapso legislativo ou outras variáveis de concentração. É provável, que apenas uma aplicação do Foto-Fenton já seja suficiente, com fundamentação nos resultados obtidos e na literatura.

Tratando do efluente, em que o estudo prévio já indica que não há biodegradabilidade suficiente, por meio de testes, como no caso da maioria dos efluentes que contém fármacos, incluindo o antibiótico ofloxacina. Utiliza-se a premissa, de aplicar POA precedentemente aos processos físico-químicos e biológicos tradicionais, ao invés de atuar como polimento, atua como redutor preliminar de carga orgânica para os processos biológicos. Sendo esta, a

versatilidade da etapa de polimento, que pode ser aplicada com mobilidade, se convertendo para primária ao invés de terciária.

A partir disso, efetua-se as mesmas verificações de TOC e toxicidade, abordadas anteriormente. Caso, no fim delas, os limites para lançamento ainda não sejam atingidos, utiliza-se o tratamento convencional para isto. Prossegue-se, com o lançamento nos corpos hídricos ou reutilização. Esta exemplificação de associação, foi baseada no estudo realizado apenas com ofloxacina, não considerando a presença de outros fármacos no efluente, apenas a carga orgânica usual.

De forma geral, estes processos apresentam como vantagens a capacidade de tratar compostos tóxicos e biorefratários, e seu mecanismo não seletivo propicia uma alta eficiência de tratamento em uma etapa (BOTTREL, 2012). Estas vantagens não são exceção para o tratamento da ofloxacina. Para isto, o processo Foto-Fenton apresentou a melhor eficiência de remoção do fármaco ofloxacina, apresentando uma remoção completa em um curto período e uma mineralização eficiente, sem nenhum tratamento prévio utilizando os processos clássicos, primários e secundários.

Entretanto, este processo apresenta como contraponto o custo operacional elevado, devido à adição de mais uma etapa e ao custo elevado de seus materiais quando comparados aos processos clássicos que utilizam, em sua maioria, apenas processos naturais e emprego de espaço físico e operacional, no caso de efluentes de complexidade menor. O custo energético da aplicação UV, já utilizada em algumas estações de tratamento, deve ser considerado para esta utilização devido à necessidade energética (PEREIRA, 2014).

De maneira geral, a formação de possíveis subprodutos desconhecidos também se apresenta como uma vertente que deve ser estudada antes de sua aplicação, em razão destes poluentes serem emergentes. Por fim, a necessidade de ajuste de pH para ácido há também de ser analisada, devido ao custo que acarreta para que o meio tenha capacidade de propiciar a geração de H_2O_2 *in situ* via EDG.

Visto os fatores que tangenciam o balanço teórico para a aplicação dos processos, na prática, a conjugação do POA utilizando EDG tem que se ponderar algumas ressalvas e análises prévias. Assim como a maioria dos estudos, este

tratou apenas de um fármaco no efluente, obtendo total eficiência na degradação do antibiótico ofloxacina nos processos H_2O_2 , Fenton e principalmente Foto-Fenton, que obteve uma degradação em um curto período, quando comparado aos outros métodos.

A capacidade de tratamento foi baseada em um baixo volume de efluente e sem restrição de tempo no fluxo estudado, com isso pode-se dizer que o POA baseado no EDG é eficiente para um efluente específico sendo passível de aplicação como tratamento posterior em uma fábrica farmacêutica que tenha alta concentração de ofloxacina diluída em seu efluente. Desta maneira, o efluente não seria lançado na rede hidráulica, onde estaria sujeito apenas ao tratamento tradicional, havendo, antes, degradação do fármaco. Para isso, é necessário um estudo prévio do volume e do fluxo de tratamento desta fábrica, devido ao atual trabalho ter sido feito apenas com um baixo volume em um fluxo controlado sem a mistura de outros fármacos.

Apesar do lapso legislativo que o país e o mundo, de forma geral, se encontram sobre efluentes que contenham microcontaminantes dessa natureza, é exposto e evidenciado os riscos acarretados, a longo prazo, para o meio ambiente e para os humanos que usufruem desse recurso natural. Com isto, sobressai a consciência de tratar previamente o efluente de qualquer fábrica ou empreendimento que possua este fármaco, ou na forma de princípio ativo, em seu descarte para inibir e diminuir os impactos causados.

6. CONCLUSÃO

Devido ao cenário problemático de caráter emergente que se trata os contaminantes orgânicos em corpos hídricos, principalmente fármacos, o estudo da influência e remoção destes compostos vem se tornando cada vez mais relevante. Foi estudado neste trabalho a degradação via POA utilizando EDG da ofloxacina, um antibiótico muito utilizado no mundo e encontrado em diversas matrizes de efluentes.

O estudo prévio de densidades de corrente aplicadas no EDG determinou qual corrente obteve melhor desempenho de geração de peróxido de hidrogênio utilizando célula eletroquímica de bancada. Entre as correntes aplicadas, de 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 mA.cm⁻², a de 50 mA.cm⁻² (-1,0A) alcançou melhor eficiência durante os 90 minutos de experimento. A vantagem da célula nesta etapa inicial é resultante do ambiente mais controlado, com menos interferências e maior precisão devido à presença do potenciostato.

A partir disso, fez-se um outro estudo de geração de peróxido no reator de fluxo em batelada para ensaio no cenário da degradação, utilizando as 3 densidades que atingiram melhor desempenho no estudo anterior. A densidade de corrente de 50 mA.cm⁻² obteve, novamente, a melhor eficiência. Após o estabelecimento das melhores condições de eletrogeração do radical hidroxila a partir do H₂O₂, utiliza-se os processos anódico, UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e Foto-Fenton para o estudo de degradação, a fim de entender a influência de cada sistema no processo de remoção de ofloxacina no efluente utilizado no reator de fluxo em batelada.

Para a análise de degradação empregando os sistemas de eletrogeração, utilizou-se de estudos de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), UV-VIS e teor de Carbono Orgânico Total (TOC). Com isso, foi possível verificar que a técnica que teve melhor performance de remoção de ofloxacina foi a H₂O₂/UV/Fe²⁺, com degradação total de ofloxacina em aproximadamente 30 minutos e remoção de 80% do teor de carbono orgânico total.

Vale ressaltar que os resultados obtidos nas técnicas empregadas H₂O₂/UV e H₂O₂/Fe²⁺ foram satisfatórios na remoção de ofloxacina com confluência no tempo de 90 minutos para a remoção total do fármaco, com uma ligeira preeminência do

sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na remoção de carbono orgânico, que aferiu 40,45% de diminuição de TOC enquanto $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ alcançou apenas 17,98%.

Seguindo com as técnicas de degradação, os processos anódico, H_2O_2 e UV, sem a presença de Fe^{2+} e aplicadas separadamente, atingiram resultados menos eficazes, com apenas 8,25%, 11,69% e 19,11% de eficiência de degradação de ofloxacina, respectivamente. Quando à remoção de TOC, a técnica H_2O_2 atingiu 13,06% de remoção, UV aferiu 8,26%, enquanto o processo anódico, utilizando N_2 , obteve apenas 3,58% de remoção de carbono orgânico, comprovando que as técnicas obtêm desempenho bastante superior quando são aplicadas em conjunto.

Por fim, realizou-se um estudo utilizando o sistema de degradação Foto-Fenton, devido a sua melhor eficiência, para uma análise em um cenário de longa duração (6 horas), com o intuito de compreender o comportamento de degradação vagaroso e a taxa de mineralização do carbono. Verificou-se que o processo Foto-Fenton foi capaz de remover totalmente a concentração de ofloxacina do reator de fluxo em batelada e obteve uma taxa de 89,95% de remoção do carbono orgânico total.

Entretanto, a remoção de TOC dos processos não atingiu os limites de lançamento estipulados pela Resolução 357/2005 do CONAMA para as classes de rios. Apenas o processo Fenton de longa duração (6 horas), que obteve 4,31 mg.L^{-1} TOC, 91,8% de mineralização ao final do experimento, alcançou os limites estipulados para as classes 2 e 3 de águas salinas e salobras.

Considerando os processos de degradação aplicados, o resultado pode ser considerado satisfatório e em consonância com outros trabalhos, quanto à efetividade de remoção do fármaco, segundo a literatura. As taxas de degradação para cada processo também se encontram equivalentes com outros trabalhos que utilizaram POA empregando EDG para a geração de peróxido de hidrogênio *in situ* para degradação de outros fármacos. Havendo maior efetividade do processo Foto-Fenton, seguido por Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e taxas inferiores para UV, H_2O_2 e por fim, baixa degradação do processo anódico, com base nos trabalhos produzidos pelo GPEA.

Conclui-se, a partir dos resultados obtidos, que a tecnologia empregada na aplicação dos processos de degradação, foram efetivos e possibilitam afirmar a aplicabilidade do sistema para remoção da ofloxacina em efluentes que possuam uma alta concentração deste. Requer-se, ainda, alguns estudos prévios que considerem as características do efluente, como: volume, vazão, formação de subprodutos e a presença de outros contaminantes, visto que este trabalho tratou somente da ofloxacina.

Não houve consideração de outras cargas orgânicas, como ocorre em ETEs, por este motivo, o emprego em escalas maiores é mais indicado para efluentes específicos, como fabricas farmacêuticas que contenham uma alta presença de ofloxacina, para cobrir falhas legislativas dos órgãos reguladores e prezar pela pauta ambiental em seu descarte de maneira eficiente. Tal consciência também considera os limites das estações de tratamento das cidades, principalmente brasileiras.

Como proposta de futuros trabalhos, teoriza-se estudos utilizando a associação de mais antibióticos em um mesmo efluente e diferentes vazões e volumes para entender as variáveis cinéticas e assim escalonar para maiores dimensões, para que haja uma maior proximidade com a possível aplicação em conjunto com estações de tratamento clássicas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELMELEK, S. B.; GREAVES, J.; ISHIDA, K. P.; COOPER, W. J.; SONG, W. Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products from Reverse Osmosis Retentate Using Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 8, p. 3665-3671, 2011.
- ALHARBI, S. K.; KANG, J.; NGHIEM, L. D.; MERWE, J. P. van de; 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*, v. 112, p. 222-234, 2017.
- ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C. R.; LANZA, M. R. V. Oxidação eletroquímica do herbicida Tebutiuron utilizando eletrodo do tipo DSA®. *Química Nova*, v. 35, n. 10, p. 1981-1984, 2012.
- AMETA, R.; KUMAR, A.; PUNJABI, P. B.; AMETA, S. C. Advanced oxidation Processes: Basics and Principles, in: F.S. Rao DG, Senthilkumar R, Anthony Byrne J (Ed.), *Wastewater Treatment: Advanced Processes and Technologies*, 2013 th ed., CRC Press and IWA publishing, USA, p. 61-107, 2013.
- AMORIM, C. C. Avaliação do Uso de Resíduo da Indústria Siderúrgica na Descolorização de Efluentes Têxteis Através de Processos Oxidativos Avançados. 2007. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M.; MOREIRA, R. F. P. M.; FABRIS, J. DOMINGOS. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 224, n. 0, p. 59-66, 2013.
- ANDRADE, C. R. M. de.; ZAIAT, M. Engenharia, Natureza e Recursos Naturais (Capítulo 2). In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D.G.F. (coordenadores) *Engenharia Ambiental: Conceitos Tecnologia e Gestão*, São Paulo: Elsevier, p. 3-14, 2013.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, n.53, p. 51-59, 1999.
- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, v. 50, p. 1319–1330, 2003.
- ANJALI, R.; SHANTHAKUMAR, S. Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, v. 246, p. 51-62, 2019.
- AQUINO, S. F. de.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão de literatura. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações

no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente e Água*, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.

ARBEX, M. A.; VARELLA, M. C. L.; SIQUEIRA, H. R.; MELLO, A. F. Antituberculosis drugs: Drug interactions, adverse effects, and use in special situations. Part 2: Second line drugs. *J Bras Pneumol*, v. 36(5), p. 641-656, 2010.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, A. I. Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent. *Chemosphere*, v. 39(15), p. 2767-2783, 1999.

ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; MORAES, A.; DE SOUZA, R. F. B.; CALEGARO, M. L.; S.; LANZA, M. R. V.; LEITE, E. R.; CODEIRO, M. A. I.; HAMMER, P.; SANTOS, M. C. Influence of the preparation method and the support on H₂O₂ electrogeneration using cerium oxide nanoparticles. *Electrochimica Acta*, v. 111, p. 339-343, 2013.

AVISAR, D.; LESTER, Y.; MAMANE, H. pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water. *Journal Hazardous Materials*, v. 175, n. 1-3, p. 1068-1074, 2010.

AY, F.; KARGI, F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, n.1-3, p. 622-627, 2010.

BAENA-NOGUERAS, R. M.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; LARA-MARTÍN, P. A. Degradation kinetics of pharmaceuticals and personal care products in surface waters: photolysis vs biodegradation. *Science of the Total Environment*, v. 590-591, p. 643-654, 2017.

BALAKRISHNA, K.; RATH, A.; PRAVEENKUMARREDDY, Y.; GURUGE, K. S. & SUBEDI, B. A. Review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 137, p. 113-120, 2017.

BALAKRISHNA, K.; RATH, A.; PRAVEENKUMARREDDY, Y.; GURUGE, K. S. & SUBEDI, B. A. Review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 137, p. 113-120, 2017.

BARRERA-DÍAZ, C.; CAÑIZARES, P.; FERNÁNDEZ F.J.; NATIVIDAD, R.; RODRIGO, M.A. Electrochemical advanced oxidation process: an overview of the current applications to actual industrial effluents. *Journal of the Mexican Chemical Society*, v. 58, n. 3, p. 256-275, 2014.

BARROS, W. R. P.; BORGES, M. P.; REIS, R. M.; ROCHA, R. B.; BERTAZOLLI, R.; LANZA, M. R. V. Degradation of Dipyrone by the Electro-Fenton Process in an Electrochemical Flow Reactor with a Modified Gas Diffusion Electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 9, p. 1673-1680, 2014.

BARROS, W. R. P.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogenation of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine. *Electrochimica Acta*, v. 104, p. 12-18, 2013.

BATISTA, E. C.; OLIVEIRA, R. T. S. de.; FERREIRA, R. de Q.; MIWA, D. W.; SANTOS, M. C. dos. Degradação eletroquímica da vinhaça usando eletrodo de diamante dopado com boro. *Química Nova*, v. 34(9), p. 1517-1520, 2011.

BAZEI, B. C. Degradação do antibiótico tetraciclina em matriz aquosa por processos oxidativos avançados. 2019. 110 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2019.

BIANCO, B.; DE MICHELLIS, I.; VEGLIÒ, F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *Journal of Hazardous Materials* 186, p. 1733-1738, 2011.

BILA, M. D; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BINH, V. N.; DANG, N.; ANH, N. T. K.; KY, L. X.; THAI, P. K. Antibiotics in the aquatic environment of Vietnam: Sources, concentrations, risk and control strategy. *Chemosphere*, v. 197, p. 438–450, 2018.

BISOGNIN, R. P.; WOLFF, D.; CARISSIMI, E. Revisão sobre fármacos no ambiente, *Revista DAE*, v. 67, p. 78-95, 2018.

BLANCO, J. G.; MALATO, S. R. Solar Detoxification. *Plataforma Solar de Almeria, Spain. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*, p. 246, 2003.

BOLTON, J. R. Calculation of ultraviolet fluence rate distributions in an annular reactor: Significance of refraction and reflection. *Water Research*, v. 34, n. 13, p. 3315–3324, 2000.

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

BOTTREL, S. E. C.; AMORIM, C. C.; RAMOS, V.; ROMÃO, G. S.; LEÃO, M.; RAMOS, V. A. Ozonation and peroxone oxidation of ethylenethiourea in water: operational parameter optimization and by-product identification. *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 22, p. 903-908, 2014.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L. de; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. *Introdução à Engenharia Ambiental*. 2. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 318p, 2005.

BRAGA, J. W.; POPPI, R. J. Validation of models of multivariate calibration: an application in the determination of polymorphic purity of carbamazepine by near infrared spectroscopy. *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 1004-1011, 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde (SUS). Publicado no D.O.U, 2017.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U, 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA 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. AMBIENTE-CONAMA, C. N. D. M. Publicado no D.O.U, 2011.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, v. 109, p. 6570-6631, 2009.

BRITISH NATIONAL FORMULARY: BNF 69 (69 ed.). British Medical Association. 2015. p. 757, 782.

BRITO, G. C. B. Avaliação do Desempenho do Uso de Biorreator com Membranas Inoculado com Leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário 2013. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte.

BROWN, K. D.; KULIS, J.; THOMSON, B.; CHAPMAN, T. H.; MAWHINNEY, D.B. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, v. 366, p. 772–783, 2006.

BUENO, F.; BORBA, F. H.; PELLENZ, L.; SCHMITZ, M.; GODOI, B.; ESPINOZAQUIÑONES, F. R.; PAULI, A. R.; MÓDENES, A. N. Degradation of ciprofloxacin by the Electrochemical Peroxidation process using stainless steel electrodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 2855-2864, 2018.

CHANG, X.; MEYER, M. T.; LIU, X.; ZHAO, Q.; CHEN, H.; CHEN, J.; QIU, Z., YANG, L.; CAO, J.; SHU, W. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China. *Environmental Pollution*, v. 158, p. 1444–1450, 2010.

CHEN, B.; YANG, C.; GOH, N. K. Photolysis pathway of nitroaromatic compounds in aqueous solutions in the UV/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Sciences*, v. 18, n. 6, p. 1061-1064, 2006.

CHENG, F. C.; TSAI, T. R.; CHEN, Y. F.; HUNG, L. C.; TSAI, T. H. Pharmacokinetic study of levofloxacin in rat blood and bile by microdialysis and high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 961, p. 131–136, 2002.

CHONOVA, T.; KECK, F.; LABANOWSKI, J.; MONTUELLE, B.; RIMET, F.; BOUCHEZ, A. Separate treatment of hospital and urban wastewaters: A real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities. *Science of The Total Environment*, v. 542, p. 965-975, 2016.

DANESHVAR, N.; RABBANI, Z.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A. Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C. I. Acid Red 27 (AR27). *Chemosphere* 56. p. 895-900, 2004.

DANIEL, L. A. Meio Ambiente e Saúde Pública. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D.G.F. (coordenadores) *Engenharia Ambiental: Conceitos Tecnologia e Gestão*, São Paulo: Elsevier, p. 95-118, 2013.

DANTAS, T. L. P.; MENDONÇA, V. P.; JOSÉ, H. J.; RODRIGUES, A. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂CO₃/carbono. *Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 77-82. 2006.

DE ARAÚJO, J. C.; SCHNEIDER, R. P. DGGE with genomic DNA: Suitable for detection of numerically important organisms but not for identification of the most abundant organisms. *Water Research*, v. 42, n. 20, p. 5002-5010, 2008.

DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; SIMÕES, A. S. M.; TOSCANO, I. A. S.; LOFRANO, G.; CRUZ, A.; ESPLUGAS, S. Atrazine Removal in Municipal Secondary Effluents by Fenton and Photo-Fenton Treatments. *Chemical Engineering Technology*, v. 36, n. 12, p. 2155-2162, 2013.

DEZOTTI, M. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: Epapers, 2008. 360p.

DOLAR, D.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; MORENO, J.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I.; BARCELÓ, D. Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, mbr-ro. *Journal of Hazardous Materials*, v. 239-240, p. 64-69, 2012.

DOLLERY, C.; BOOBIS, A.; RAWLINS, M.; THOMAS, S.; WILKINS M. *Therapeutic Drugs*: Churchill Livingstone, London, v. 2, p. 41-43, 1999.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

DONG, H.; YUAN, X.; WANG, W.; QIANG Z. Occurrence and removal of antibiotics in ecological and conventional wastewater treatment processes: A field study. *Journal of Environmental Management*, v. 178, p. 11–19, 2016.

DORIVAL-GARCÍA, N.; ZAFRA-GÓMEZ, A.; CANTARERO, S.; NAVALÓN, A.; VÍLCHEZ, J. L. Simultaneous determination of 13 quinolone antibiotic derivatives in wastewater samples using solid phase extraction and ultra-performance liquid chromatograph–tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 106, p. 323–333, 2013.

DRLICA, K.; ZHAO, X. DNA gyrase, topoisomerase IV, and the 4-quinolones. *Microbiol Mol Biol Rev*, v. 61(3), p. 377-392, 1997.

DU, Z.; LI, K.; ZHOU, S.; LIU, X.; YU, Y.; ZHANG, Y.; HE, Y.; ZHANG, Y. Degradation of ofloxacin with heterogeneous photo-Fenton catalyzed by biogenic Fe-Mn oxides. *Chemical Engineering Journal*, v. 380, 2020.

EKPEGHERE, K. I.; LEE, J. W.; KIM, H. Y.; SHIN, S. K; OH, J. E. Determination and characterization of pharmaceuticals in sludge from municipal and livestock wastewater treatment plants. *Chemosphere*, v. 168, p. 1211-1221, 2017.

ESCHER, B. I.; BAUMGARTNER, R.; KOLLER, M.; TRELLER, K.; LIENERT, J.; MCCARDELL, C. D. Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. *Water Research*, v. 45, n. 1, p. 75-92, 2012.

ESPLUGAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G. T.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, p. 631-642, 2007.

- FATTA-KASSINOS, D.; VASQUEZ, M. I.; KÜMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency, *Chemosphere*, v. 85, p. 693-709, 2011.
- FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, v. 76, p. 122-159, 2006.
- FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, v. 76, p. 122-159, 2006.
- FISCHER, K.; MAJEWSKY, M. Cometabolic degradation of organic wastewater micropollutants by activated sludge and sludge-inherent microorganisms. *Applied Microbiology Biotechnology*, v. 98, n. 15, p. 6583-6597, 2014.
- FONTANA, R. L. M.; SILVA, J. A. B.; COSTA, S. S.; RODRIGUES, A. J. Teorias demográficas e o crescimento populacional no mundo. *Caderno de Graduação – Ciências Humanas e Sociais – UNIT – SERGIPE*, v. 2(3), p. 113-124, 2015.
- FORNARI, M. M. T. Aplicação Técnica de Eletro-floculação no Tratamento de Efluentes de Cortumes. 112f, Dissertação (mestrado) – Engenharia Química. Toledo – PR: Universidade Federal do Oeste do Paraná. 2008.
- FORTI J. C.; VENANCIO, C. E.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Effects of the modification of gas diffusion electrodes by organic redox catalysts for hydrogen peroxide electrosynthesis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 19 (4), p. 643–650, 2008.
- FORTI, J. C.; NUNES, J. A.; LANZA, M. R. V.; BERTAZOLLI, R. Azobenzene-modified oxygen-fed graphite/PTFE electrodes for hydrogen peroxide synthesis. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 37, n. 4, p. 527-532, 2007 b.
- FORTI. J. C.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylantraquinone. v. 601, n. 1-2, p. 63-67, 2007 a.
- GALUS, M.; KIRISCHIAN, N.; HIGGINS, S.; PURDY, J.; CHOW, J.; RANGARANJAN, S.; LI, H.; METCALFE, C.; WILSON, J. Y. Chronic, low concentration exposure to pharmaceuticals impacts multiple organ system in zebrafish. *Aquatic Toxicology*, v. 132-133, p. 200-211, 2013.
- GALUS, M.; KIRISCHIAN, N.; HIGGINS, S.; PURDY, J.; CHOW, J.; RANGARANJAN, S.; LI, H.; METCALFE, C.; WILSON, J. Y. Chronic, low concentration exposure to pharmaceuticals impacts multiple organ systems in zebrafish. *Aquatic Toxicology*, v. 132-133, p. 200-211, 2013.
- GERDING, D. N.; HUGHES, C.; BAMBERGER, D. M.; FOXWORTH, J.; LARSON, T. A. Antibiotics in Laboratory Medicine. Waverly e Wilkins, Baltimore, MD, p. 835–899, 1996.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Endocrine disruptors in the environment. *Química Nova*, v. 30, p. 695-706, 2007.

GIRI, A. S.; GOLDER, A. K. Ciprofloxacin degradation from aqueous solution by Fenton oxidation: reaction kinetics and degradation mechanisms. *RSD Advances*, v. 4, p. 6738-6745, 2014.

GOTHWAL, R.; SHASHIDHAR, T. Antibiotic Pollution in the Environment: A Review. *Clean – Soil, Air, Water*, v. 43, n. 4, p. 479-489, 2015.

GRACIA-LOR, E.; SANCHO, J.V.; HERNÁNDEZ, F. Multi-class determination of around 50 pharmaceuticals, including 26 antibiotics, in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, p. 2264–2275, 2011.

GROS, M.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1292, n. 0, p. 173-188, 2013.

HANSEN, K. M. S.; SPILIOTOPOULOU, A.; CHHETRI, R. K.; CASAS, M. E.; BESTER K.; ANDERSEN, H. R. Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater – ozone lifetime and required ozone dose. *Chemical Engineering Journal*, v. 290, p. 507-514, 2016.

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

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

HARRINGTON, T.; PLETCHER, D. The Removal of Low Levels of Organics from Aqueous Solutions Using Fe (II) and Hydrogen Peroxide Formed in Situ at Gas Diffusion Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. v. 146, n. 8, p. 2983-2986, 1999.

HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K. L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, v. 225, p. 109-118, 1999.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices e A review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 2304 – 2347, 2011.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potencial future in hazardous waste treatment. *Waste Manage.*, v.13, p. 361-377. 1993.

HUGHES, S.; KAY, P.; BROWN, L. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environmental Science & Technology*, v. 47, n. 2, p. 661-677, 2013.

IQVIA. ACTS 2019. IQVIA - Quality Assurance. 2019.

IVANOVÁ, L.; FÁBEROVÁ, M.; MACKUL'AK, T.; GRABIC, R.; BODÍK, I. Estimation of amount of selected pharmaceuticals sorbed onto digested sludge from wastewater treatment plant Bratislava-Petržalka. *Environmental Research*, v. 155, p. 31-35, 2017.

JELIC, A.; GROS, M.; GINEBRED, A.; CESPEDES-SÁNCHEZ, R.; VENTURA, F.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, v. 45, n. 3, p. 1165-1176, 2011.

JERÔNIMO, C. E. de M. Estudo de técnicas para o tratamento alternativo de efluentes oleosos oriundos da industrialização da castanha de caju. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia*, v. 7, 148p, 2012.

JIA, A.; WAN, Y.; XIAO, Y.; HU, J. Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, v. 46, p. 387-394, 2012.

JIANG, Y.; LI, M.; GUO, C.; AN, D.; XU, J.; ZHANG, Y.; XI, B. Distribution and ecological risk of antibiotics in a typical effluent-receiving river (Wangyang River) in north China. *Chemosphere*, v. 112, p. 267-274, 2014.

JOHNNING, A.; MOORE, E. R. B.; SVENSSON-STADLER, L.; SHOUCHE, Y. S.; LARSSON, D. G. J.; KRISTIANSSON, E. Acquired genetic mechanisms of a multiresistant bacterium isolated from a treatment plant receiving wastewater from antibiotic production. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 79, n. 23, p. 7256-7263, 2013.

JONES, O. A.; LESTER, J. N.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology*, London, v. 23, n. 4, p. 163-167, 2005.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. Tratamento de esgotos domésticos. 6 ed. Rio de Janeiro, 1050p. 2011.

KLAMERTH, N.; MALATO, S.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Research*, v. 47, n. 2, p. 833-840, 2013.

KLATTE, S.; SCHAEFER, H.; HEMPEL, M. Pharmaceuticals in the environment – A short review on options to minimize the exposure of humans, animals and ecosystems. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 5, p. 61-66, 2017.

KRAUSE, L. G. Degradação do Antibiótico Sulfametoxazol por Ozonização e Avaliação da Atividade Antibacteriana. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

LI, J.; BLATCHLEY III, E. R. UV photodegradation of inorganic chloramines. *Environmental Science Technology*, v. 43, n. 1, p. 60-65, 2009.

LI, W.; SHI, Y.; GAO, L.; LIU, J.; CAI, Y. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China. *Chemosphere*, v. 89, p. 1307– 1315, 2012.

LI, Y.; LI, Q.; ZHOU, K.; SUN, X.-L.; ZHAO, L.-R. & ZHANG, Y.-B. Occurrence and distribution of the environmental pollutant antibiotics in Gaoqiao mangrove area, China. *Chemosphere*, v. 147, p. 25–35, 2016.

LIBANIO, M.; LIBANIO, P. A. C.; LIBANIO, C.; COSTA, B. M. P. Avaliação da relevância do carbono orgânico total como parâmetro de caracterização de águas de abastecimento. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 5, p. 41-55, 2000.

LIMA, V. B.; GOULART, L. A.; ROCHA, R. S.; STETER, J. R.; LANZA, M. R. V. Degradation of antibiotic ciprofloxacin by different AOP systems using electrochemically generated hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v. 247, 125807, 2020.

LIN, A. Y. C.; YU, T. H.; LATEEF, S. K. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *Journal of Hazardous Materials*, v. p. 167, 1163–1169, 2009.

LIN, C. C.; LIN, H. Y.; HSU, L. J. Degradation of ofloxacin using UV/H₂O₂ process in a large photoreactor. *Separation and Purification Technology*, v. 168, p. 57-61, 2016.

LIU, L.; WU, W.; ZHANG, J.; LV, P.; XU, L.; YAN, Y. Progress of research on the toxicology of antibiotic pollution in aquatic organisms. *Acta Ecologica Sinica*, v.38, p. 36-41, 2018.

LIU, M.; ZHANG, Y.; YANG, M.; TIAN, Z.; REN, L.; ZHANG, S. Abundance and distribution of tetracycline resistance genes and mobile elements in na oxytetracycline production wastewater treatment system. *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 14, p. 7551-7557, 2012.

LIU, Y.; WANG, J. Degradation of sultamethazine by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 250, p. 99-105, 2013.

LOCATELLI, M.; SODRÉ, F.; JARDIM, W. Determination of Antibiotics in Brazilian Surface Waters Using Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 60, n. 3, p. 385-393, 2011.

LOFRANO, G.; MERIC, S.; BELGIORNO, V.; NIKOLAOU, A. D. Fenton and photo-Fenton treatment of a synthetic tannin used in leather tannery: a multi approach study. *Water Science Technology*, v. 55, p. 53-61, 2003.

LOUREIRO, R. J.; FÁTIMA, R.; TEIXEIRA, R. A.; TERESA, H. M.; ELMANO, R. O uso de antibióticos e as resistências bacterianas: breves notas sobre a sua evolução. *Revista Portuguesa de Saúde Pública*, v. 34, n. 1, p. 77-84, 2016.

LUO, Y. L.; GUO, W.; HAO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, v. 473, p. 619-641, 2014.

MALATO, S.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

MANSANO, S. Ciprofloxacina aos cladóceros daphnia magna e ceriodaphnia silvestrii. Periódico eletrônico Forum Ambiental de alta paulista, p. 76–88, 2012.

MARCELINO, R. B. P. F.; P. R.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: atuação do grupo de pesquisas Poa Control da UFMG. Rev. UFMG, v. 20, n. 2, p. 358-383, 2013.

MARCELINO, R. B. P.; EMRICH, A. L.; GONÇALVES, L.; AMORIM, C. C. de.; LEÃO, M. M. D.; LOPES, R. P. Aerobic Biodegradability Assessment of Pharmaceutical Wastewater from Industrial Production of Antibiotics. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, p. 9376-9383, 2015.

MARCONDES, J. G. Tratamento de efluentes. Assis, 2012.

MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, C. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. Journal of the Electrochemical Society, v. 150, p. 79-83, 2003.

MARTI, E.; VARIATZA, E.; BALCAZAR, J. L. The role of aquatic ecosystems as reservoirs of antibiotic resistance. Trends Microbiology, v. 22, n.1, p. 36-41, 2014.

MARTINI, J.; ORGE, C. A.; FARIA, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; SOARES, O. S. G. P. Sulfamethoxazole degradation by combination of advanced oxidation processes. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, p. 4054-4060, 2018.

MARTINS, A. M.; NUÑEZ, L.; LANZA, M. R. V. Enhanced photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanotube array modified with WO₃ applied to the degradation of the endocrine disruptor propyl paraben. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 802, p. 33-39, 2017.

MASSEY, L. B.; HAGGARD, B. E.; GALLOWAY, J. M.; LOFTIN, K. A.; MEYER, M. T.; GREEN, W. R. Antibiotic fate and transport in three effluent-dominated Ozark streams. Ecological Engineering, v. 36, p. 930–938, 2010.

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

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. Water Research, v. 44 p. 589-595, 2010.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; TORRES-PALMA, R. A.; PETRIER, C.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; PULGARIN, C. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. Water Research, v. 42, n. 16, p. 4243, 2008.

MIAO, X. S.; BISHAY, F.; CHEN, M.; METCALFE, C. D. Occurrence of Antimicrobials in the Final Effluents of Wastewater Treatment Plants in Canada. Environment Science and Technology, v. 38, p. 3533-3541, 2004.

MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; MICHAEL, C.; FATTA-KASSINOS, D. Solar Fenton and solar TiO₂ catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters. Water Research n. 44, p. 5450-5462, 2010.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Resolução da diretoria colegiada – RDC Nº 60, 10 de outubro de 2014.

MONDAL, S. K.; SAHA, A. K.; SINHA, A. Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization. *Journal of Cleaner Production*, v. 171, p. 1203-1214, 2018. (VER SE VC CITOU O SINHA OU O MONDAL)

MONTAGNER C. C.; SODRÉ, F. F.; ACAYABA, R. D.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M. A.; PESCARA, I. C.; ALBUQUERQUE, A. F.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM W. F. Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 00, n. 00, p. 1–19, 2019.

MONTAGNER, C. C.; VIDALA, C.; ACAYABA, R. D. Emerging contaminants in aquatic matrices from Brazil: current scenario and analytical, ecotoxicological and legislative aspects. *Química Nova*, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; CULEBRADAS, R.; SAN MARTÍN, I.; CARNICER, A. Optimization of pharmaceutical wastewater treatment by solar/ferrioxalate photo-catalysis. *Journal of Environmental Management*, v. 128, n. 0, p. 210-219, 2013.

MORAES, A.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SIMÕES, E. C.; ANTONIN, V. S.; LANZA, M. R. V.; HAMMER, P.; SANTOS, M. C. Surface and catalytic effects on treated carbon materials for hydrogen peroxide electrogeneration. *Electrocatalysis*, v. 7, n. 1, p. 60-69, 2016.

MOREIRA, J.; BOCALON, V. L.; GOULART, L. A.; LANZA, M. R. V. Electrosynthesis of hydrogen peroxide using modified gas diffusion electrodes (MGDE) for environmental applications: Quinones and azo compounds employed as redox modifiers. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 248, p. 95-107, 2019.

MOTA, A. L. N.; ALBUQUERQUE, L. F.; BELTRAME, L. T. C.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK JR., A.; NASCIMENTO, C. A. O. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 2, n. 3, p. 122-142, 2008.

MUÑOZ, I.; GÓMEZ, M. J.; MOLINA-DÍAZ, A.; HUIJBREGTS, M. A. J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R.; GARCÍA-CALVO, E. Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment. *Chemosphere*, v. 74, p. 37–44, 2008.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. TiO₂-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Material*, v. 135, n. 1-3, p. 78-86, 2006.

NAIDU, R.; ESPANA, V. A. A.; LIU, Y.; JIT, J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, v. 154, p. 350–357, 2016.

NAKATA, H.; KANNAN, K.; JONES, P. D.; GIESY, J. P. DETERMINATION OF FLUOROQUINOLONE antibiotics in wastewater effluents by liquid chromatography–

mass spectrometry and fluorescence detection. *Chemosphere*, v. 58, p. 759–766, 2005.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NIETO, J.; FREER, J.; CONTRERAS, D.; CANDAL, R. J.; SILEO, E. E.; MANSILLA, H. D. Photocatalyzed degradation of flumequine by doped TiO₂ and simulated solar light. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 45-50, 2008.

NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova* 32 p. 188-197, 2009.

NOGUEIRA, R. F. P. Fundamentos e Aplicações Ambientais do Processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova* 30(2). p. 400-408, 2007.

NUNES, J. A. Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais. 4. ed. Aracaju, 298f, 2018.

OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination: A review. *Science of The Total Environment*, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews Environmental Science and Technology*, v. 44, p. 2577-2641, 2014.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews Environmental Science and Technology*, v. 44, p. 2577-2641, 2014.

PADHYE, L. P.; YAO, H.; KUNG'U, F. T; HUANG, C. H. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. *Water Research*, v. 51, p. 266–276, 2014.

PALOMINOS, R. A.; MORA, A.; MONDACA, M. A.; PÉREZ-MOYA, M.; MANSILLA, H. D. Oxolinic acid photo-oxidation using immobilized TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 460–464, 2008.

PAPAGEORGIOUA, M.; KOSMAB, C.; LAMBROPOULOU, D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in central greece. *Science of the Total Environment*, v. 543, p. 547-569, 2016.

PATIL, P.; SOMESHWARA, R. B.; KÜMMERER, K. Formulation and In Vitro Evaluation of Floating Matrix Tablets of Ofloxacin. *Asian Journal of Research Pharmaceutical Sciences* v. 1, p. 17-22, 2011.

PAUL, T.; DODD, M. C.; STRATHMANN, T. J. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: transformation products and residual antibacterial activity. *Water Research*, v. 44, p. 3121-3132, 2010.

PEREIRA, J. H.; REIS, A. C.; HOMEM, V.; SILVA, J. A.; ALVES, A.; BORGES, M. T.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J.; NUNES, O. C. Solar photocatalytic oxidation of

recalcitrante natural metabolic by-products of amoxicillin biodegradation. *Water Research*, v. 65, p. 307-320, 2014.

PEREIRA, R. O.; MOUNTEER, A. H.; MEDEIROS, R. C.; LOPES, A. C.; VIANA, D. B.; GOMES, B. L. Pré-tratamento de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados visando maior eficiência do tratamento biológico posterior. *REVISTA AIDIS DE INGENIERÍA Y CIENCIAS AMBIENTALES*, v. 1, p. 16, 2007.

PEREIRA, V. J.; WEINBERG, H. S.; LINDEN, K. G.; SINGER, P. C. UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm. *Environmental Science & Technology*, v. 41, n. 5, p. 1682-1688, 2007.

PERES, M. S.; MANIERO, M.; GUIMARÃES, J. R. Photocatalytic Degradation of Ofloxacin and Evaluation of Residual Antimicrobial Activity. *Photochemical and Photobiological Sciences*, v. 14(3), p. 556-562, 2014.

PERINI, J. A. L.; PEREZ-MOYA, M.; NOGUEIRA, R. F. P. Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 259, p. 53-58, 2013.

PESSOA, C. A.; JORDÃO, E. P. Tratamento de esgotos domésticos. Rio De Janeiro, 2009.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, v. 72, p. 3-27, 2015.

PHAM, T. T. H.; BRAR, K.; TYAGI, R. D.; SURAMPALLIM, R. Y. Optimization of Fenton oxidation pre-treatment for *B. thuringiensis* – Based production of value added products from wastewater sludge. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 1657-1664, 2010.

PHAM, T. T. H.; BRAR, S. K.; TYAGI, R. D.; SURAMPALLI, R. Y. Optimization of Fenton oxidation pre-treatment for *B. Thuringiensis* – Based Production of value added products from wastewater sludge. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 1657-1664, 2010.

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, Soil & Pollution*, v. 205, p. 187-204, 2010.

POZO, O. J.; GUERRERO, C.; SANCHO, J. V.; IBÁÑEZ, M.; PITARCH, E.; HOGENDOORN, E.; HERNÁNDEZ, F. Efficient approach for the reliable quantification and confirmation of antibiotics in water using on-line solid-phase extraction liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1103, p. 83-93, 2006.

PRADOS-JOYA, G.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; FERRO-GARCIA, M. A. Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation. *Water Research*, v. 45, p. 393-403, 2011.

QIANG, Z.; DONG, H.; ZHU, B.; QU, J.; NIE, Y. A comparison of various rural wastewater treatment processes for the removal of endocrine-disrupting chemicals (edcs). *Chemosphere*, v. 92, p. 986-992, 2013.

QIN, H.; CHENG, H.; LI, H.; WANG, Y. Degradation of ofloxacin, amoxicillin and tetracycline antibiotics using magnetic core-shell $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{C-NH}_2$ as a heterogeneous Fenton catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 396, 2020.

QUITAISKI, P. P. Processos oxidativos avançados empregados na degradação de antibióticos em água residuária sintética. 2018. 102 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2018.

RATHI, A.; RAJOR, H. K.; SHARMA, R. K. Photodegradation of direct yellow-12 using $\text{UV/H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. *Journal of Hazardous Materials*, v. 102, p. 31-241, 2003.

RAZZOLINI, M. T. P.; GUNTHER, W. M. R. Impactos na saúde das deficiências de acesso a água. *Saúde soc, São Paulo*, v. 17, n. 1, p. 21-32, 2008.

REIS, R. M.; BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SANTOS, M. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Use of gas diffusion electrode for the in situ generation of hydrogen peroxide in an electrochemical flow-by reactor. *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 51, p. 649-654, 2012.

REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogenation of H_2O_2 in acid medium using catalysts modified with manganese II phthalocyanine supported in Printex 6L carbon. *ECS Transactions*, v. 43 (1), p. 103–109, 2012.

RIBEIRO, M. C. M.; LEÃO, M. Reuso de efluente têxtil após tratamento complementar com reagente de Fenton. *Revista DAE*, v. 57, p. 1-4, 2009.

ROCHA, R. S. R.; REIS, R. M.; BEATI, A. G. F.; LANZA, M. R. V.; PILAR, M. D.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; BERTAZZOLI, R. Desenvolvimento e avaliação de eletrodos de difusão gasosa (EDG) para geração de H_2O_2 in situ e sua aplicação na degradação do corante reativo azul 19. *Química Nova*, v. 35, n. 10, p. 1961-1966, 2012.

ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA J. G.; LANZA, M. R. V. Estudo da degradação de ranitidina via H_2O_2 /Fenton em reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa. *Química Nova*, v. 32, n.1, p. 125-130, 2009.

ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA J. G.; LANZA, M. R. V. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H_2O_2 /Fenton em reator eletroquímico. *Química Nova*, v. 32, v. 2, p. 354-356, 2009.

ROCHA, R. S.; REIS, R.; BEATI, A. A. G. F.; LANZA, M. R. V. Desenvolvimento e avaliação de eletrodos de difusão gasosa (EDG) para geração de H_2O_2 in situ e sua aplicação na degradação do corante reativo azul 19. *Química Nova*, v. 35, n. 10, p. 1961-1965, 2012.

ROCHA, R. S.; VALIM, R. B.; TREVELIN, L. C.; SILVA, F. L.; STETER, R. J.; ZAIAT, M.; LANZA, M. R. V. New operational mode of na electrochemical reactor and its application to the degradation of levofloxacin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 5, p. 4441-4446, 2017.

RODRIGUES, D. B. B.; MENDIONDO, E. M. Bacias Hidrográficas: Caracterização e Manejo Sustentável (Capítulo 3). In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D.G.F. (coordenadores) Engenharia Ambiental: Conceitos Tecnologia e Gestão, São Paulo: Elsevier, p. 47-74, 2013.

RODRIGUES, P. A. E.; BOAVENTURA, R. A. D. R. Optimização do processo de coagulação/floculação química na ETA do Ferro. Universidade do Porto. Faculdade de Engenharia, 2004.

RODRIGUES-SILVA, C.; MANIERO, M. G.; PERES, M. S.; GUIMARÃES, J. R. Ocorrência e degradação de quinolonas por processo oxidativos avançados. Química Nova, v. 37, n. 5, p. 868-885, 2014.

SALVADOR, T.; MARCOLINO, L. H.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. Química Nova, v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012.

SANT'ANNA JR, G. L. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. 2. ed. Rio de Janeiro. Interciência, 2013.

SANTOS, A. B. dos. Avaliação técnica de sistemas de tratamento de esgotos. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2007. 206p.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAUJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. Journal of Hazardous Materials, v. 175, p. 45- 95, 2010.

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, v. 461-462, p. 302-316, 2013.

SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; DELERUE-MATOS, C.; PENA, A.; BARCELÓ, D.; MONTENEGRO, 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, v. 461–462, p. 302–316, 2013.

SENTA, I.; TERZIC, S.; AHEL, M. Occurrence and fate of dissolved and particulate antimicrobials in municipal wastewater treatment. Water Research, v. 47, n. 2, p. 705-714, 2013.

SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, v. 174-175, p. 277-292, 2015.

SHEN, L. L.; BARANOWSKI, J.; PERNET, A. G. Mechanism of Inhibition of DNA Gyrase by Quinolone Antibacterials: Specificity and Cooperativity of Drug Binding to DNA. Biochemistry, v. 28, p. 3879-3885, 1989.

SHU, H. Y.; CHANG, M. C. Development of a rate expression for predicting decolorization of C.I. Acid Black 1 in a UV/H₂O₂ process. Dye and Pigments, v. 70, p. 31-37, 2006.

SILVA, F. L.; REIS, R. M.; BARROS, W. R. P.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogenation of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes: Application of iron (II) phthalocyanine as a modifier of carbon black. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 722-723, p. 32-37, 2014.

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

STOLTE, S.; STEUDTE, S.; AREITIOAURTENA, O.; PAGANO, F.; THÖMING, J.; STEPNOWSKI, P.; IGARTUA, A. Ionic liquids as lubricants or lubrication additives: An ecotoxicity and biodegradability assessment. *Chemosphere*, v. 89, n. 9, p. 1135-1141, 2012.

TAMTAM, F.; MERCIER, F.; LE BOT, B.; EURIN, J.; DINH, Q.T.; CLÉMENT, M., CHEVREUIL, M. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Science of the Total Environment*, v. 393, p. 84–95, 2008.

TARR, M. A. Chemical degradation methods for wastes and pollutants – environmental and industrial applications. New York: Marcel Dekker, 314p, 2003.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos. Campinas, v. 3, 2004.

TELLES, D. A.; COSTA, R.H. Reuso da água: conceitos, teorias e práticas. v. 2, São Paulo: Blucher, 2007.

TIAN, S.; LIU, W.; LIU, F.; ZHANG, X.; UPUR, H. Development and validation of an high-performance liquid chromatography-diode array detector method for the simultaneous determination of six phenolic compounds in abnormal savda munziq decoction. *Pharmacognosy Magazine*, v. 11(41), p. 157-162, 2015.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatálise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.

TONG, L.; LI, P.; WANG, Y.; ZHU, K. Analysis of veterinary antibiotic residues in swine wastewater and environmental water samples using optimized SPE-LC/MS/MS. *Chemosphere*, v. 74, p. 1090–1097, 2009.

TROJANOWICZ, M.; BOJANOWSKA-CZAJKA, A.; BARTOSIEWICZ, I.; KULISA, K. Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) - A review of recent advances. *Chemical Engineering Journal*, v. 336, p. 170-199, 2018.

URBANO, V.; PERES, M. S.; MANIERO, M.; GUIMARÃES, J. R. Abatement and toxicity reduction of antimicrobials by UV/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Management*, v. 193, p. 439-447, 2017.

VALIM, R. B.; REIS, R. M.; CASTRO, P. S.; LIMA, A. S.; ROCHA, R. S.; BERTOTTI, M.; LANZA, M. R. V. Electrogenation of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with ter-butyl-anthraquinone on carbon black support. *Carbon*, v. 61, p. 236-244, 2013.

VANNINI, C.; DOMINGO, G.; MARSONI, M.; DE MATTIA, F.; LABRA, M.; CASTIGLIONI, S.; BRACALE, M. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs on unicellular algae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Aquatic Toxicology*, v. 101, p. 459-465, 2011.

VASCONCELOS, D. V.; GOMES, A. Tratamento de efluentes de postos de combustíveis para o reúso usando processos oxidativos avançados. *Cadernos UniFOA*, Volta Redonda, v. 11, 2009.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, v. 430, p. 109–118, 2012.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review. *Science of the Total Environment*, v. 429, p. 123-155, 2012.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? — An overview and a discussion on perspectives. *Science of the Total Environment*, v. 514, p. 467–491, 2015.

VILAR, V. J. P.; MOREIRA, F. C.; FERREIRA, A. C. C.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A. R. Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process. *Water Research*, v. 46, n. 15, p. 4599-4613, 2012.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 4 ed, Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, v. 1, 452 p, 2014.

WALKER, C. H. Principles of ecotoxicology. CRC Press – New York, 3 ed, 2006.

WANG, F.; HU, S. Studies of eletrochemical reduction of dioxygen with RRDE. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 4228-4232, 2006.

WANG, P.; HE, Y. L.; HUANG, C. H. Oxidation of fluoroquinolone antibiotics and structurally related amines by chlorine dioxide: Reaction kinetics, product and pathway evaluation. *Water Research*, v. 44, p. 5989-5998, 2010.

WRIGHT, G. D. The Origins of Antibiotic Resistance. *Handbook of Experimental Pharmacology*, v. 211, p. 13-30, 2012.

WRIGHT, H. B.; CAIRNS, W. L. Ultraviolet Light in: Regional symposium on water quality: effective disinfection. Lima, CEPIS/OPS, p. 1-26, 1998.

XIAO, Y.; CHANG, H.; JIA, A.; HU, J. Trace analysis of quinolone and fluoroquinolone antibiotics from wastewaters by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1214, p. 100–108. 2008.

YAHYA, M. S.; OTURAN, N.; KACEMI, K. E.; KARBANE, M. E.; ARAVINDAKUMAR, C. T.; OTURAN, M. A. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products, *Chemosphere*, v. 117, p. 447-454, 2014.

YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. *Electrochimica Acta*, v. 29, n. 11, p. 1527-1537, 1984.

ZIVANOVIC, L.; ZIGIC, G.; ZECEVIC, M. Investigation of chromatographic conditions for the separation of ofloxacin and its degradation products. *Journal of Chromatography A*, v. 1119, p. 224–230, 2006.

ZWIENER, C.; FRIMMEL, F.H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research*, v. 34, n. 6, p. 1881–1885, 2000.