

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA  
(ORGANIZADOR)

---

*Collection:*

**APPLIED ENVIRONMENTAL  
AND SANITARY  
ENGINEERING  
2**

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA  
(ORGANIZADOR)

---

*Collection:*

**APPLIED ENVIRONMENTAL  
AND SANITARY  
ENGINEERING  
2**

**Editora chefe**

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Editora executiva**

Natalia Oliveira

**Assistente editorial**

Flávia Roberta Barão

**Bibliotecária**

Janaina Ramos

**Projeto gráfico**

Bruno Oliveira

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

**Imagens da capa**

iStock

**Edição de arte**

Luiza Alves Batista

2022 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2022 Os autores

Copyright da edição © 2022 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-Não-Derivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

**Conselho Editorial****Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná



Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás  
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia  
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará  
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense  
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande  
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá  
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora  
Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais  
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



## Collection: applied environmental and sanitary engineering 2

**Diagramação:** Camila Alves de Cremo  
**Correção:** Mariane Aparecida Freitas  
**Indexação:** Amanda Kelly da Costa Veiga  
**Revisão:** Os autores  
**Organizador:** Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C697 Collection: applied environmental and sanitary engineering 2 / Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. - Ponta Grossa - PR: Atena, 2022.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5983-988-9

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.889220305>

1. Environmental and sanitary engineering. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva (Organizador). II. Título.

CDD 628

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos - CRB-8/9166

**Atena Editora**  
Ponta Grossa - Paraná - Brasil  
Telefone: +55 (42) 3323-5493  
[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)  
contato@atenaeditora.com.br



**Atena**  
Editora  
Ano 2022

## DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.



## DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.



## PRESENTATION

The e-book: “Collection: Applied Environmental and Sanitary Engineering 2” consists of fifteen chapters that present works that aimed to contribute both to improving the quality and health of the environment and man, as well as to the development of technologies to reduce costs and improve the quality of basic sanitation, remedying and reducing the environmental impacts resulting from human activities.

Waste management in Brazil is “invisible” in the eyes of government plans at the municipal level, which is why precarious sanitation conditions prevail in most municipalities. In view of this, the scientific community has been reiterating through numerous studies, the need to implement systems for the collection and final disposal of waste in an environmentally more correct way.

The basic sanitation system in Brazil has been restructuring itself due to security and information technology that helps to monitor and automate water and sewage treatment systems, the final disposal of waste, the loss of water resources due to failures or ruptures of pipe among others. Added to this, the numerous software that are developed to improve operating systems that can present information in real time and operation in continuous flow, helping operators.

Finally, the study and development of new treatment technologies from agro-industry residues or from new technologies that aim to implement and improve the efficiency of existing conventional processes,

In this perspective, Atena Editora has been working with the aim of stimulating and encouraging researchers from Brazil and other countries to publish their work with a guarantee of quality and excellence in the form of books and book chapters that are available on the Editora’s website and elsewhere. digital platforms with free access.

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua




## SUMÁRIO

### **CAPÍTULO 1..... 1**

563 – COMO A GESTÃO DE RESÍDUOS É TRATADA NOS PLANOS DE GOVERNO DOS(AS) CANDIDATOS(AS) À PREFEITOS(AS)

Cristiane Ferreira Pimenta

Henrique Ferreira Ribeiro


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8892203051>

### **CAPÍTULO 2..... 8**

ESTUDO COMPORTAMENTAL DE USINAS DE BENEFICIAMENTO DE RESÍDUOS CLASSE A DA CONSTRUÇÃO E DEMOLIÇÃO

Cristiane Ferreira Pimenta

Henrique F. Ribeiro


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8892203052>

### **CAPÍTULO 3..... 24**

QUANTIFICAÇÃO E COMPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL EM ÁREAS DE TRANSBORDO E TRIAGEM

Cristiane Ferreira Pimenta

Henrique F. Ribeiro

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8892203053>

### **CAPÍTULO 4..... 33**

COMPOSTAGEM DE RESÍDUOS ALIMENTARES DO RESTAURANTE UNIVERSITÁRIO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Deysiane Antunes Barroso Damasceno

Marcos Oliveira Dantas

Mônica de Abreu Azevedo


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8892203054>

### **CAPÍTULO 5..... 44**

II-1785 - SETORIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE ESGOTAMENTO SANITÁRIO I – DETERMINAÇÃO DAS CARGAS ORGÂNICAS

Moema Felske Leuck

Carlos André Bulhões Mendes

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8892203055>

### **CAPÍTULO 6..... 65**

MANAGEMENT OF FLUORESCENT LAMPS: A CASE STUDY IN THE METROPOLITAN REGION OF RECIFE, PERNAMBUCO, BRAZIL

Eduardo Antonio Maia Lins


Marília Gabriela Jonas de Santana

Andréa Cristina Baltar Barros

Adriane Mendes Vieira Mota

Maria Clara Pestana Calsa

Adriana da Silva Baltar Maia Lins

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8892203056>

**CAPÍTULO 7..... 75**


**ONLINE MONITORING OF THE MUNICIPAL SOLID WASTE COLLECTION SYSTEM**

Eduardo Antonio Maia Lins

Roger Ramos Azevedo

Fuad Carlos Zarzar Júnior

Joaquim Teodoro Romão de Oliveira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8892203057>


**CAPÍTULO 8..... 83**

**IMPLEMENTATION OF IMPROVEMENT ACTIONS IN THE SOLID WASTE MANAGEMENT PROCESS IN SMALL AND MEDIUM CITIES: CASE STUDY OF THE MUNICIPALITY OF PATROCÍNIO LOCATED IN THE STATE OF MINAS GERAIS – BRAZIL**

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Bruno Elias dos Santos Costa

Valdinei de Oliveira Santos

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8892203058>

**CAPÍTULO 9..... 95**


**A IMPORTÂNCIA DE INVESTIMENTOS EM SEGURANÇA DA INFORMAÇÃO PARA AS OPERADORAS DE SERVIÇO DE SANEAMENTO: UM OLHAR SOB OS INCIDENTES DIVULGADOS**

Carlos Henrique Jorge

Dalton Issao Ito

Mariana Espindola de Souza

André Gambier Campos

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8892203059>

**CAPÍTULO 10..... 111**

**AQUACAD-PLUGIN: SIMULAÇÕES HIDRÁULICAS NO AUTOCAD**

Luis Henrique Magalhães Costa

Arthur Brito Gomes

Letícia de Vasconcelos Rodrigues

David Ermerson Farias Eugênio

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.88922030510>





**CAPÍTULO 11 ..... 122**

**AQUACAD: CONVERSÃO ONLINE ENTRE ARQUIVOS DOS PROGRAMAS DA PLATAFORMA CAD, GIS E DOS SIMULADORES EPANET E SWMM**

Luis Henrique Magalhães Costa

Guilherme Marques Farias

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.88922030511>

<b>CAPÍTULO 12.....</b>	<b>131</b>
APLICAÇÃO DO TANK MODEL NA MODELAGEM DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PIRANHAS EM GOIÁS	
Tales Dias Aguiar Débora Pereira da Silva	
 <a href="https://doi.org/10.22533/at.ed.88922030512">https://doi.org/10.22533/at.ed.88922030512</a>	
<b>CAPÍTULO 13.....</b>	<b>142</b>
UTILIZAÇÃO DE BAMBU “DENDROCALAMUS LATIFLORUS” COMO CAMADA SUPORTE EM FILTRO ANAERÓBIO PARA REMOÇÃO DE DBO E DQO EM TRATAMENTO DE EFLUENTES SANITÁRIO	
Fagner Moreira de Oliveira Adão Genilson Pereira	
 <a href="https://doi.org/10.22533/at.ed.88922030513">https://doi.org/10.22533/at.ed.88922030513</a>	
<b>CAPÍTULO 14.....</b>	<b>149</b>
DEGRADAÇÃO DE ANTIDEPRESSIVOS RESIDUAIS E CAFEÍNA EM ÁGUA, ESGOTO DOMÉSTICO E LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO EMPREGANDO FOTÓLISE DIRETA	
Ismael Laurindo Costa Junior Adelmo Lowe Plestch Yohandra Reyes Torres	
 <a href="https://doi.org/10.22533/at.ed.88922030514">https://doi.org/10.22533/at.ed.88922030514</a>	
<b>CAPÍTULO 15.....</b>	<b>167</b>
AVALIAÇÕES ECOTOXICOLÓGICAS DE CONTAMINAÇÕES CAUSADAS POR BIFENILAS POLICLORADAS: UMA REVISÃO	
Rhayane Andrade Junior Rosana Gonçalves Barros Viníciu Fagundes Barbara	
 <a href="https://doi.org/10.22533/at.ed.88922030515">https://doi.org/10.22533/at.ed.88922030515</a>	
<b>SOBRE O ORGANIZADOR.....</b>	<b>178</b>
<b>ÍNDICE REMISSIVO.....</b>	<b>179</b>

## DEGRADAÇÃO DE ANTIDEPRESSIVOS RESIDUAIS E CAFEÍNA EM ÁGUA, ESGOTO DOMÉSTICO E LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO EMPREGANDO FOTÓLISE DIRETA

Data de aceite: 01/04/2022

Data de submissão: 07/02/2022

### Ismael Laurindo Costa Junior

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Câmpus Medianeira  
Medianeira – PR  
<http://lattes.cnpq.br/8830429960630659>

### Adelmo Lowe Plestch

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
Câmpus Santa Helena  
Santa Helena– PR  
<http://lattes.cnpq.br/1731491755917260>

### Yohandra Reyes Torres

Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Guarapuava– PR  
<http://lattes.cnpq.br/9724560887352587>

**RESUMO:** Atualmente a presença de produtos farmacêuticos no meio ambiente é um tema que requer atenção, tendo em vista o risco ecotoxicológico sobre a biota. As tecnologias convencionais utilizadas em estações de tratamento tanto de água quanto esgoto não são eficientes para remover estes resíduos e os efeitos dessas substâncias não são bem conhecidos. Assim, estudou-se a degradação da cafeína e seis antidepressivos de amplo uso popular (venlafaxina, citalopram, fluoxetina, sertralina e amitriptilina) por fotólise direta. Foram realizados ensaios de degradação empregando um reator de bancada com capacidade para 100 mL equipado com fonte artificial de radiação

composta por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (254 nm) e insolação natural. As soluções aquosas foram preparadas em água destilada e esgoto tratado na concentração de 5 mg L<sup>-1</sup> e o pH 4. As determinações analíticas foram realizadas em espectrofotômetro UV-VIS duplo feixe e cromatografia líquida com detecção por fotodiodos. Os dados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos a fim de obter as taxas de reação e o tempo de meia-vida nas condições estudadas. Foi observada maior degradação em matrizes complexas como esgoto e águas superficiais, indicando que a persistência depende também de espécies dissolvidas capazes de fazerem parte dos mecanismos de degradação. A cinética que aparentemente descreve a fototransformação dos compostos nas condições estudadas foi a de pseudo-primeira ordem. Os resultados apontam aplicação da fotólise direta como promissora para a degradação dos antidepressivos e cafeína em soluções aquosas contaminadas. Os resultados obtidos empregando luz solar sugerem a persistência dos microcontaminantes investigados quando expostos apenas a esta fonte de radiação no ambiente. A incidência de radiação solar varia com as estações do ano e a condição meteorológica, criando cenários específicos em que a possibilidade de fotólise natural é variável ou incerta.

**PALAVRAS-CHAVE:** Poluentes emergentes; Fármacos; Persistência; Tratamento; Fotodegradação.

# DEGRADATION OF RESIDUAL ANTIDEPRESSANTS AND CAFFEINE IN WATER, SEWAGE AND SLUDGE FROM TREATMENT STATION USING DIRECT PHOLYSIS

**ABSTRACT:** Currently, the presence of pharmaceuticals in the environment is a topic that requires attention, in view of the ecotoxicological risk on the biota. Conventional technologies used in both water and sewage treatment plants are not efficient to remove these residues and the effects of these substances are not well known. Thus, the degradation of caffeine and six widely used antidepressants (venlafaxine, citalopram, fluoxetine, sertraline and amitriptyline) was studied by direct photolysis. Degradation tests were conducted using a benchtop reactor with a capacity of 100 mL equipped with an artificial source of radiation composed of a high-pressure mercury vapor lamp (254 nm) and natural insolation. The aqueous solutions were prepared in distilled water and treated sewage at a concentration of 5 mg L<sup>-1</sup> and pH 4. Analytical determinations were conducted in a double beam UV-VIS spectrophotometer and liquid chromatography with photodiode detection. Experimental data were fitted to kinetic models to obtain reaction rates and half-life under the conditions studied. Greater degradation was observed in complex matrices such as sewage and surface waters, indicating that persistence also depends on dissolved species capable of being part of the degradation mechanisms. The kinetics that describes the phototransformation of the compounds under the conditions studied was pseudo-first order. The results point to the application of direct photolysis as promising for the degradation of antidepressants and caffeine in contaminated aqueous solutions. The results obtained using sunlight suggest the persistence of the investigated microcontaminants when exposed only to this source of radiation in the environment. The incidence of solar radiation varies with the seasons and weather conditions, creating specific scenarios in which the possibility of natural photolysis is variable or uncertain.

**KEYWORDS:** Emerging pollutants; Drugs; Persistence; Treatment; Photodegradation.

## 1 | INTRODUÇÃO

O estudo de poluentes emergentes nos ecossistemas ainda é recente, com isso, o conhecimento dos mecanismos envolvidos na sua introdução e os possíveis meios de tratamento ou remediação visando à redução dos impactos ambientais necessitam de maior investigação (COSTA JUNIOR et al., 2014). A presença dos poluentes emergentes em termos de concentrações efetivas nas diversas matrizes ambientais depende diretamente da eficiência dos processos de tratamentos aplicados às águas residuárias nas estações de tratamento, uma vez que o despejo de esgotos domésticos e industriais nas águas superficiais é apontado como uma das principais rotas de dispersão dos contaminantes emergentes, em especial os fármacos.

Os métodos de tratamento amplamente empregados nas estações de tratamento de esgotos são baseados unicamente em processos convencionais (operações físicas e bioquímicas), voltados à estabilização da matéria orgânica, remoção de nutrientes e desinfecção. Com isso, a degradação efetiva destes novos contaminantes é praticamente inexistente (SUBEDI et al., 2013).

Alguns estudos têm sugerido a remoção de fármacos residuais, incluindo cafeína, antidepressivos e seus metabolitos, no esgoto tratado, mediante a avaliação de parâmetros de entrada e saída em sistemas de tratamento biológico (SIM et al., 2010; VERLICCHI et al., 2012). Contudo, outras pesquisas têm indicado apenas a transferência dos poluentes para o lodo e sedimentos por mecanismos de sorção, não ocorrendo degradação ou tratamento efetivo.

Os principais estudos que discutem a remoção dos fármacos residuais em águas residuárias reportam como tecnologias mais promissoras a ozonização, sorção, radiação UV e oxidação Fenton (HORSING et al., 2012; HYLAND et al., 2012; LAJEUNESSE et al., 2013). Contudo, os custos destes recursos são muito elevados, o que implica na necessidade de desenvolver técnicas igualmente eficazes, mas de menor impacto financeiro e de maior acessibilidade.

Alguns sistemas de tratamentos convencionais, baseados em lagoas de estabilização, apresentam como característica uma grande área superficial susceptível a incidência de radiação solar, assim como o método de cura dos biossólidos produzidos durante o tratamento que ocorre em leito de secagem ao sol. Com isso a radiação UV natural pode ser considerada uma possível fonte de degradação destes fármacos mediante a ocorrência do processo de fotólise.

Estudos recentes têm demonstrado que micropoluentes farmacêuticos são susceptíveis a fotodegradação nos compartimentos. Caso não sejam removidos por outros meios químicos, podem ser expostos a reações fotoquímicas em águas superficiais iluminadas pelo sol na presença de matéria orgânica, oxigênio dissolvido e outras espécies reativas (ANDREOZZI et al., 2003; BOREEN et al., 2003; LAM et al., 2004; LAM et al., 2005).

A maior parte das pesquisas sobre os efeitos da radiação UV buscam elucidação dos mecanismos fotoquímicos envolvidos na persistência e destino dos fármacos no ambiente natural e em pequenas estações solares de pós-tratamento de esgotos domésticos.

O processo de fotólise ou fotodegradação pode ocorrer de maneira direta ou indireta. A forma direta é observada quando os fótons emitidos com a radiação incidente são absorvidos pela molécula do fármaco promovendo a clivagem de ligações químicas. Na forma indireta, algumas moléculas presentes no meio são excitadas pela radiação incidente e, após a quebra das mesmas, um elétron permanece em cada fragmento com a formação de radicais que podem agir na degradação dos microcontaminantes ou no acréscimo de novos grupos funcionais na estrutura original (ANDREOZZI et al., 2003; ALAPI e DOMBI, 2007; KEEN et al., 2014).

Assim, nesta pesquisa foi proposta a avaliação da fotólise artificial e natural aplicada à degradação de cinco antidepressivos de uso comum e da cafeína em meio aquoso e lodo de estação de tratamento, tendo em vista a susceptibilidade dessas moléculas orgânicas à interação com a radiação ultravioleta e a escassez de informações sobre o destino desses

compostos nos compartimentos ambientais.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Amostras de esgoto e lodo de estação de tratamento

Para o estudo foram utilizadas amostras de esgoto doméstico tratado por Reator anaeróbio de Leito Fluidificado (RALF) e lodo úmido gerado no processo, coletados na cidade de Medianeira-PR (S 25°17'11,2"; W 54°6'5"). As amostras líquidas foram colhidas manualmente na saída do reator) na quantidade de 5L acondicionada em frasco de vidro. As amostras sólidas tomadas com auxílio de pá em saco plástico na quantidade de 5 kg junto ao leito de secagem. Ambos os recipientes foram previamente esterilizados e após coleta mantidos sob refrigeração. Em laboratório, as amostras de esgoto tratado foram filtradas e lodo de esgoto foi desagregado. Ambas foram preservadas congeladas até o momento dos usos.

### 2.2 Reagentes, padrões e soluções

A cafeína (CAF) e os antidepressivos citalopram (CIT), venlafaxina (VEN), fluoxetina (FLU), sertralina (SER) e amitriptilina (AMI) foram adquiridos na forma de padrões comerciais para farmácias de manipulação com pureza de 99,98%. Foram preparadas soluções estoques individuais dos analitos em metanol na concentração de  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  e conservadas a 4°C. Os solventes empregados foram acetonitrila (TEDIA), metanol (TEDIA), com grau de pureza cromatográfico e a água ultrapura obtida pelo sistema Human UP 900. Os demais reagentes foram dietilamina (Synth), o ácido clorídrico (Alphatec), hidróxido de sódio (Synth), cloreto de sódio (Synth), todos com grau de pureza analítico.

Nos ensaios de degradação em água e esgoto foram utilizadas soluções individuais dos analitos na concentração de  $5 \mu\text{g mL}^{-1}$  com pH ajustado a 4. Nas amostras de lodo foram adicionadas alíquotas da solução estoque à suspensão perfazendo  $5 \mu\text{g g}^{-1}$

### 2.3 Condições cromatográficas e avaliação espectrofotométrica

Utilizou-se um sistema cromatográfico (CLAE) acoplado a um detector por arranjo de diodos (DAD) Waters™ 2696 com lâmpada de deutério e faixa de operação de 190 a 800nm. Os analitos foram separados em coluna Phenomenex Luna C18 (4,6 × 150 mm, 5 $\mu\text{m}$ ), à temperatura de 30°C e injeção de 20  $\mu\text{L}$  e com vazão constante de 0,8 mL min<sup>-1</sup>. A eluição foi realizada com fase móvel composta de acetonitrila 70% (v/v) e dietilamina 2,0 mmol L<sup>-1</sup> (pH≈11) 30% (v/v) com tempo de corrida de 10 min.

A avaliação espectrofotométrica dos analitos ocorreu em espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 45 de feixe duplo. Os fármacos foram monitorados na faixa 400 a 200nm com resolução de 2 nm. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Foram preparadas curvas analíticas na faixa de 1 a 5  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Para avaliação da interação

dos analitos com a radiação UV por meio do cálculo do coeficiente de absorção molar segundo a Lei de Beer-Lambert (Equação 1).

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot b \cdot c \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:  $A_{\lambda}$  corresponde a absorvância em um comprimento de onda  $\lambda$ ,  $\varepsilon_{\lambda}$  a absorvância molar ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $b$  o caminho óptico (cm) e  $c$  a concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

## 2.4 Experimento de fotodegradação

Para os experimentos de fotólise artificial foi utilizado um reator operando em sistema batelada, constituído por um bquer com capacidade de 100 mL e um agitador magnético para homogeneização. O reator foi posicionado no interior de uma caixa de madeira (80 cm x 40 cm x 60 cm) revestida por papel alumínio para aumentar a incidência da radiação e equipada com uma fonte de radiação UV (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio sem o bulbo - 250 W) com pico de emissão em 254 nm fixada na parte superior a cerca de 20 cm de distância da solução (Figura 1a). A temperatura interior, devido à radiação gerada pela lâmpada, após 20 min mantinha-se em torno de 45°C. Após início de operação, foram colhidas alíquotas da solução em oito intervalos durante 60 min de monitoramento.

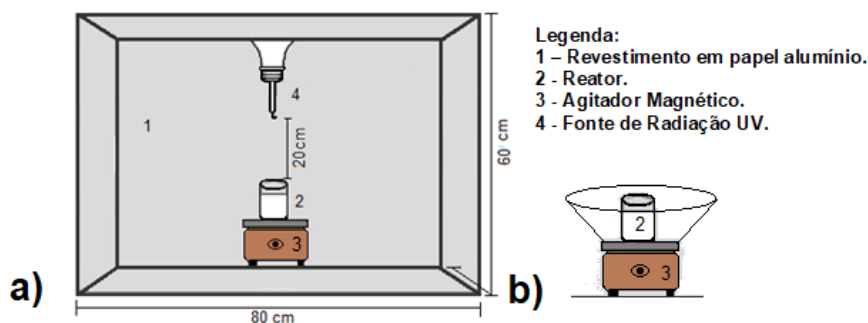


Figura 1. Sistemas utilizados a) para fotólise artificial e b) fotólise natural.

Nos experimentos usando a radiação solar foram mantidos o bquer e o agitador e colocados em um local de ampla insolação nos horários de pico de emissão dos raios UV (10 às 16h). Os experimentos foram realizados no mês de julho de 2016 onde taxa de incidência de UV foi de aproximadamente 100 a 125  $\text{mW m}^{-2}$  (INPE, 2016). Para aumentar a incidência foi adaptado um recipiente em formato de tronco de cone e revestido de papel alumínio (Figura 1b). Tendo em consideração a menor incidência de radiação solar quando comparada à lâmpada de vapor de mercúrio, nestes ensaios foi mantido um tempo de 360 min com a retirada de alíquotas a cada 30 min.

Foram realizados ensaios com os analitos em água ultrapura e adicionados à amostra de esgoto e de lodo de estação de tratamento em duplicatas experimentais e as medições em triplicatas analíticas.



### 2.4.1 Cinética de Fotodegradação

A degradação de compostos farmacêuticos por radiação UV tem sido reportada na literatura. A fotólise parece ser o principal processo de eliminação no meio ambiente, na qual os compostos em fase aquosa podem ser parcialmente transformados em diferentes subprodutos por irradiação (ISIDORI *et al.*, 2005).

Nesse sentido, a determinação da relação entre a taxa de fotodegradação dos micropoluentes e suas respectivas concentrações (ordem da reação) é uma etapa importante no estudo da cinética dessas reações químicas. Entende-se por ordem da reação a dependência da velocidade da reação com a concentração. Sendo  $C_0$  a concentração inicial do reagente, e  $C$  a concentração do reagente decorrido um tempo  $t$  de reação. Se  $dC/dt$  obedecer à Equação 2,  $n$  será a ordem da reação.

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n \quad \text{Eq. 2}$$

Nos casos de  $n = 0$  (reação de ordem zero) e  $n = 1$  (reação de ordem um, ou de primeira ordem), a Equação 1 conduzirá, respectivamente, às Equações 3 e 4.

$$C = C_0 - k_0 \cdot t \quad \text{Eq. 3}$$

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 \cdot t \therefore C = C_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad \text{Eq. 4}$$

Em estudos de fotodegradação envolvendo micropoluentes orgânicos, empregados na avaliação da persistência e susceptibilidade à radiação ultravioleta, os modelos representados nas equações 2 e 3 são comumente aplicados para avaliação cinética (OPPENLNDER, 2002; OPPENLÄNDER, 2003; CARLSON *et al.*, 2015).

Os dados experimentais obtidos nos ensaios de degradação foram ajustados a estes modelos tendo em vista a avaliação de seu decaimento ao longo do tempo de experimento, bem como para determinação do tempo de meia-vida para cada analito segundo as Equações 5 e 6.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{C_0}{2K_0} \quad \text{Eq. 4}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K_1} \quad \text{Eq. 5}$$

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Avaliação espectrofotométrica

O comportamento dos espectros de absorção dos antidepressivos e da CAF em diferentes valores de pH e de concentrações permitiu avaliar a eficiência na fotólise direta e também como o pH pode interferir na degradação dos compostos. Com exceção da

CAF, cuja banda máxima ocorre entre 270 e 290 nm, os antidepressivos possuem valores máximos na região de 220 a 250 nm. Ambas as faixas compreendem o ultravioleta médio. A Figura 2 mostra que a absorção de radiação UV pelos analitos varia com o pH.

Foram observados deslocamentos mais acentuados em pH ácido para a AMI, CIP e CAF. Possivelmente a protonação que ocorre sobre os átomos de nitrogênio têm influência direta na disponibilidade eletrônica do grupo amina e propicia a deslocalização de carga em função do momento de dipolo criado pela protonação, o que diminui a energia necessária para transições eletrônicas.

Em geral, as transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  estão associadas a maiores valores de coeficiente de absorção molar que os correspondentes às transições eletrônicas  $n \rightarrow \pi^*$  e, portanto, maior probabilidade de ocorrer. Essas transições podem acontecer em moléculas contendo átomos com pares de elétrons não-ligantes, tais como nitrogênio e oxigênio, e são responsáveis pelas bandas de maior comprimento de onda do espectro de absorção dos fármacos (PARSONS, 2005).

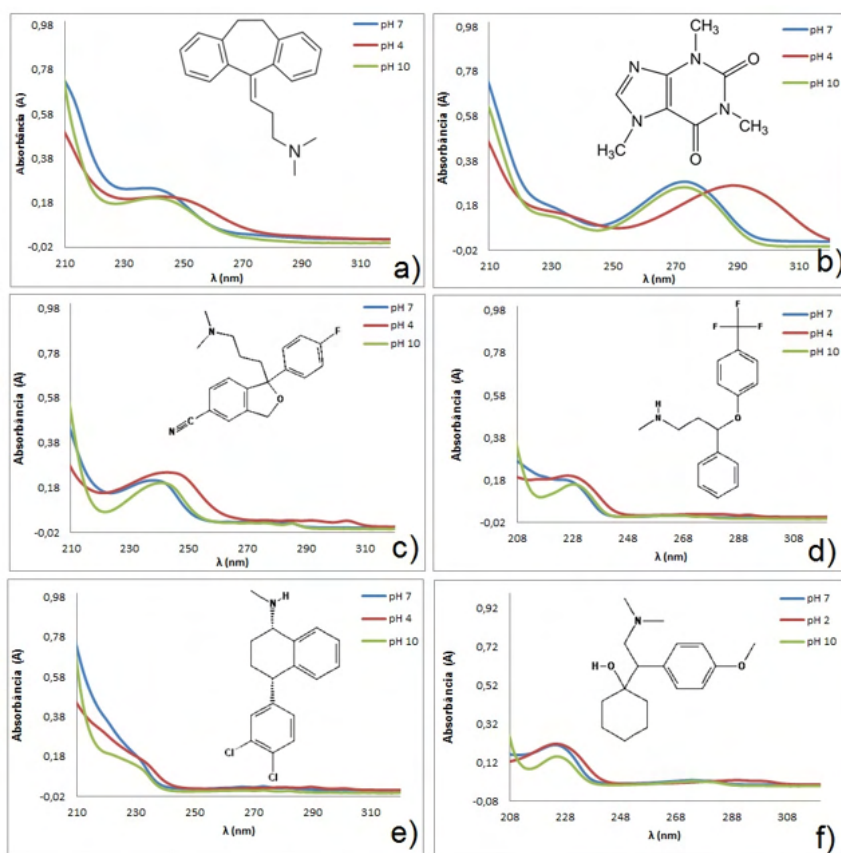


Figura 2. Espectros de absorção UV em solução aquosa com concentração de 5 mg L<sup>-1</sup>. a) AMI, b) CAF, c) CIT, d) FLU, e) SER e f) VEN.

A absorção dos analitos foi semelhante em todas as condições de pH estudadas. Considerando os comprimentos máximos específicos de cada composto, foram verificados maiores coeficientes para o CIT ( $\epsilon_{238} \approx 13000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e os menores para CAF ( $\epsilon_{273} \approx 9500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Os demais analitos VEN ( $\epsilon_{226} \approx 10500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), FLU ( $\epsilon_{227} \approx 10700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), SER ( $\epsilon_{225} \approx 10500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), e AMI ( $\epsilon_{240} \approx 11100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) apresentaram valores intermediários e semelhantes entre si.

A faixa de absorção UV verificada experimentalmente e que contém as bandas máximas dos fármacos investigados, encontra-se situada na região UV-C ( $\lambda < 280 \text{ nm}$ ) do espectro solar.

Esta porção de radiação corresponde apenas a 0,5% da irradiância total que atinge a superfície terrestre e sugere uma baixa capacidade de degradação natural, visto que as altas absorbâncias de fótons nos comprimentos coincidentes com as bandas máximas tendem a levar a maiores taxas de fotodegradação. A utilização de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão intensifica as emissões na faixa UV-C, pois possui picos em 185, 254 e 264 nm (ZHANG *et al.*, 2012). Dessa forma as possibilidades de degradação são ampliadas.

### **3.2 Estudo de degradação por fotólise direta empregando lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão e luz solar**

Na Figura 3 são apresentados os perfis de degradação em termos de porcentagem de remoção com o decorrer do tempo de fotólise para os analitos em solução aquosa, esgoto e lodo úmido. Cada matriz foi fortificada com os analitos na concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e o pH foi ajustado em 4.

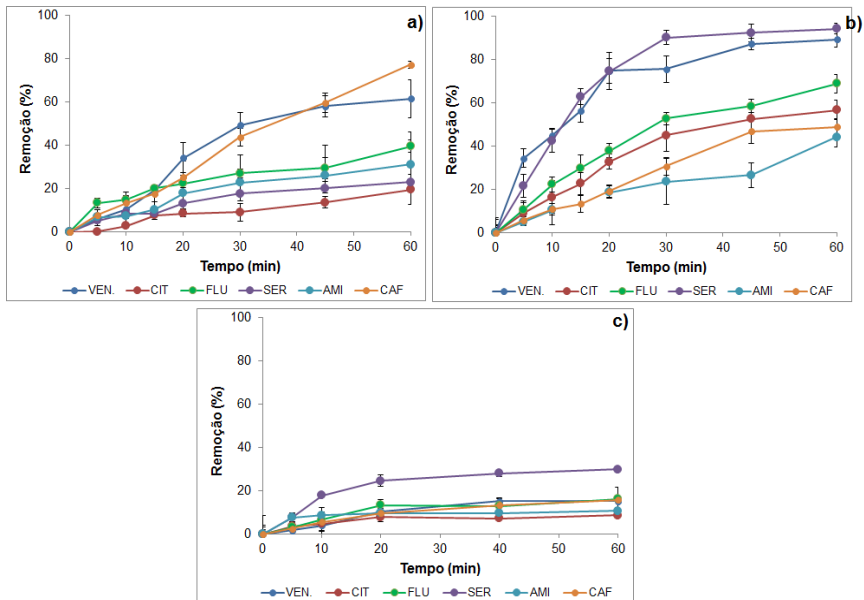


Figura 3. Remoção CAF, AMI, CIT, FLU, SER e VEN em solução aquosa 5 mg L<sup>-1</sup> e pH 4 empregando fotólise artificial. a) água, b) esgoto fortificado e c) Lodo úmido fortificado.

Foram verificadas maiores remoções dos analitos na presença de esgoto. Em solução aquosa houve maior persistência do CIT com remoções da ordem de 20% e melhor degradação da CAF com cerca de 80% de fotólise. Já no esgoto fortificado, foi verificada a menor remoção para AMI (40%) e a maior para a SER (90%).

Possivelmente a carga de componentes presentes na matriz, devido a sua complexidade, contribui para que mecanismos diferenciados de remoção aconteçam. A matéria orgânica dissolvida pode produzir radical hidroxila (HO·), oxigênio singleto (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), peroxila (ROO·), e radicais fenoxila (CANONICA e FREIBURGHHAUS, 2001; BUSCHMANN *et al.*, 2005). Com isso, há um incremento de espécies reativas capazes de atacar os analitos, resultando em maior remoção nessa matriz.

Para o lodo úmido, submetido a tratamento de fotólise, foram obtidas remoções inferiores a 25% para todos os analitos, indicando que a água tem relação direta com os mecanismos de fotodecomposição. O processo de fotodegradação pode ocorrer de maneira direta ou indireta. A forma direta é observada quando os fótons emitidos com a radiação incidente são absorvidos pela molécula do fármaco promovendo a clivagem de ligações químicas entre os átomos. Na forma indireta, algumas moléculas presentes no meio são excitadas pela radiação incidente e, após a quebra das mesmas, um elétron permanece em cada fragmento com a formação de radicais que podem agir na degradação dos microcontaminantes (KEEN *et al.*, 2014).

O estudo de degradação empregando as mesmas condições também ocorreu

através da fotólise solar em substituição da lâmpada. A Figura 4 apresenta os percentuais de remoção no tempo para os analitos em solução aquosa, esgoto tratado e lodo. Os experimentos de degradação solar foram monitorados durante 360 minutos no horário de maior incidência de radiação UV (10:00 às 16:00 h) em local de ampla insolação e sob condições meteorológicas favoráveis. Em todas as matrizes foram observadas remoções inferiores a 30%, sendo estes valores substancialmente menores que os obtidos para a fotólise artificial durante 60 min.

A fotólise solar, em amostras de esgoto tratado e fortificado, também foi favorecida assim como no processo empregando fonte artificial de radiação UV, reforçando a possibilidade de componentes desta matriz participar do mecanismo. A CAF apresentou menor fotodecomposição nos experimentos com luz solar, reforçando sua capacidade de persistir nos compartimentos. Este comportamento concorda com as pesquisas voltadas ao emprego da CAF como marcador de poluição recente (BUERGE *et al.*, 2003). Os resultados obtidos indicam a susceptibilidade dos analitos a degradação empregando radiação UV. Com isso, a aplicação de técnicas de tratamento baseadas em formas artificiais dessa radiação pode ser promissora na remoção destes micropoluentes em fase aquosa.

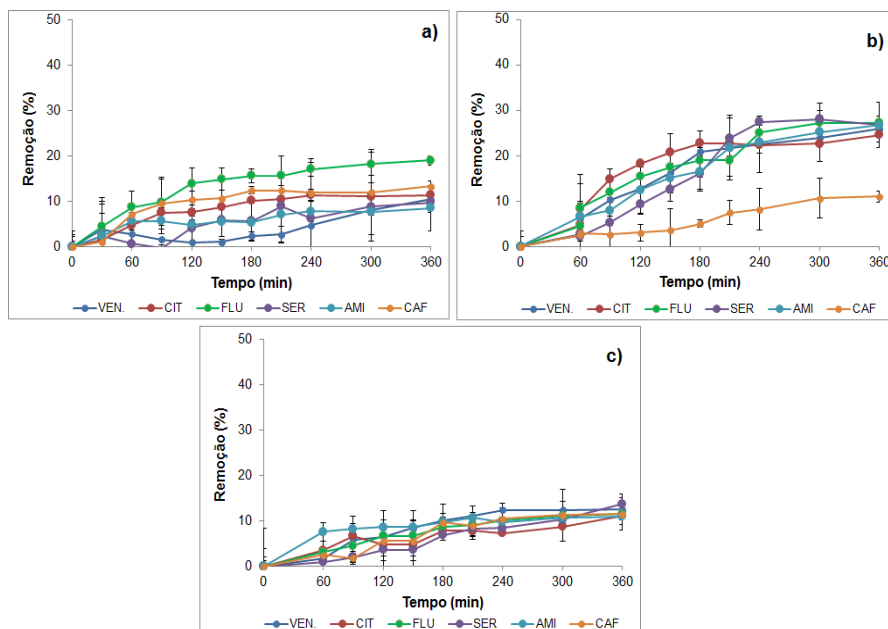


Figura 4. Remoção de CAF, AMI, CIT, FLU, SER e VEN em solução aquosa 5 mg L<sup>-1</sup> e pH 4 empregando fotólise solar. a) água, b) esgoto fortificado e c) Lodo úmido.

Contudo, os baixos percentuais de remoção observados para a fotólise solar, sugerem persistência da maioria dos fármacos estudados nos ecossistemas. O lodo de

esgoto, apesar da elevada umidade aderida, foi pouco afetado pela radiação fornecida nos dois ensaios, apresentando baixas remoções.

### 3.3 Cinética de fotodegradação em solução aquosa e esgoto empregando radiação artificial e luz solar

Para um melhor entendimento do processo de fotodegradação dos antidepressivos estudados e da CAF em meio aquoso, os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-ordem zero e pseudo-primeira ordem comumente reportados para avaliação de micropoluentes (OPPENLÄNDER, 2003; CARLSON *et al.*, 2015). Após os ajustes foram calculados os valores para a constante cinética por meio de regressão não linear às Equações 2 e 3 e o tempo de meia-vida pelas Equações 4 e 5 (Tabela 1).

	Matriz	Fonte Irradiação	Modelos					
			Pseudo-Ordem Zero			Pseudo-Primeira Ordem		
			$K_0$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
CAF	Água	Artificial	0,0500	45,0	92,0	0,0200	34,7	97,0
		Solar	0,0004	6250,0	69,0	0,0005	1540,0	98,0
	Esgoto	Artificial	0,0060	383,0	88,0	0,0010	693,0	95,0
		Solar	0,0020	1300,0	95,0	0,0004	1786,0	99,0
VEN	Água	Artificial	0,070	36,0	95,0	0,0200	35,0	99,0
		Solar	0,002	1400,0	96,0	0,0003	2310,0	96,0
	Esgoto	Artificial	0,070	29,0	74,0	0,0600	12,0	98,0
		Solar	0,005	580,0	89,0	0,0009	770,0	93,0
CIT	Água	Artificial	0,020	123,0	88,0	0,0030	231,0	92,0
		Solar	0,010	245,0	77,0	0,0004	1733,0	95,0
	Esgoto	Artificial	0,050	50,0	89,0	0,0200	35,0	97,0
		Solar	0,005	500,0	74,0	0,0010	693,0	98,0
FLU	Água	Artificial	0,040	60,0	84,0	0,0100	69,0	98,0
		Solar	0,003	850,0	77,0	0,0006	1155,0	89,0
	Esgoto	Artificial	0,060	78,0	91,0	0,0200	35,0	98,0
		Solar	0,005	500,0	90,0	0,0010	693,0	94,0
SER	Água	Artificial	0,020	124,0	91,0	0,0050	139,0	93,0
		Solar	0,001	2800,0	79,0	0,0003	2310,0	97,0
	Esgoto	Artificial	0,060	28,0	69,0	0,0200	35,0	99,0
		Solar	0,004	575,0	94,0	0,0009	770,0	96,0

AMI	Água	Artificial	0,030	83,0	89,0	0,0060	116	93,0
		Solar	0,001	2550,0	82,0	0,0002	3466,0	98,0
	Esgoto	Artificial	0,040	60,0	93,0	0,0100	69,0	98,0
		Solar	0,005	530,0	94,0	0,0010	693,0	97,0

$k_0$ =Constante cinética do modelo de Pseudo-ordem zero;  $k_1$ =constante cinética do modelo de Pseudo-Primeira ordem;  $t_{1/2}$  = Tempo de meia vida.

Tabela 1. Dados cinéticos para a fotólise das soluções dos fármacos CAF, AMI, CIT, FLU, SER e VEN com concentração inicial de 5 mg L<sup>-1</sup> e pH 4.

Foram realizados estudos considerando irradiação artificial com lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão e a luz solar natural, bem como as soluções em água pura e esgoto tratado.

Em todos os cenários propostos houve melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-primeira ordem, pois os valores de R<sup>2</sup> variaram de 89 a 99%, sendo portanto superiores aos do modelo de pseudo-ordem zero (Tabela 1). A indicação deste modelo concorda com diversos estudos preliminares empregando fotodegradação de fármacos em meio aquoso (STURINI *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2011; KHALEEL *et al.*, 2016). A reação de primeira ordem possui uma taxa de reação diretamente proporcional à concentração do reagente, com isso a fotólise é dependente da concentração inicial do micropolvente.

As constantes cinéticas foram mais elevadas nos ensaios com esgoto e irradiação artificial para todos os analitos (com exceção da CAF). Este comportamento possui relação direta com a potência radiante da lâmpada, superior a solar nas condições experimentais e também à presença de outras substâncias contidas no esgoto, mesmo após o tratamento, que contribuem para a maior taxa de reação.

Para a avaliação do tempo de meia-vida são consideradas quatro classes, sendo degradações rápidas quando os valores se apresentam entre 0 e 60 min, moderadas de 60 a 300 min, lentas 300 a 1440 min e estáveis acima de 1440 min (BLUM, 2013). Houve predominância de fotodegradações rápidas e moderadas com o emprego da fonte artificial de irradiação, enquanto para a luz solar foram verificadas fototransformações lentas e estáveis o que sugere a permanência desses micropoluentes nos compartimentos ambientais.

Para a CAF foram observados tempos de meia-vida de 34 min na fotólise artificial em água e 1540 min na solar com a mesma matriz. Já em esgoto os valores foram 693 e 1786 min respectivamente para artificial e solar. Os valores sugerem maior persistência deste composto em esgoto e em condições de insolação, o que reitera sua potencialidade como marcador de poluição antropogênica.

Efeito semelhante foi observado em um estudo de fotodegradação da CAF em

presença de ácidos fúlvicos. Foram irradiadas soluções aquosas na concentração de 2 mg L<sup>-1</sup> e pH 7 em simulador de luz solar com lâmpada de xenônio de 500 W ( $I_{\text{max}}=290$  nm). As constantes cinéticas obtidas nestas condições variaram de 0,0001 a 0,00015 min<sup>-1</sup> e o tempo de meia-vida foi de aproximadamente 9000 min (JACOBS *et al.*, 2012). A fotodegradação da CAF também foi avaliada em um reator de quartzo com lâmpada imersa de vapor de mercúrio com 50 mW cm<sup>-2</sup> ( $\lambda < 350$  nm) empregando solução do analito à 50 mg L<sup>-1</sup>. Também foi verificada uma cinética de pseudo-primeira ordem com constante cinética de 0,0004 min<sup>-1</sup> e tempo de meia-vida de 1925 min<sup>-1</sup> (MARQUES *et al.*, 2013).

Na cinética de pseudo-primeira ordem para a VEN observou tempos de meia-vida de 35 min ( $k_1 = 0,02$  min<sup>-1</sup>) na fotólise artificial e 2310 min ( $k_1 = 0,0003$  min<sup>-1</sup>) na solar em água. No esgoto os valores foram 12 min ( $k_1 = 0,06$  min<sup>-1</sup>) e 770 min ( $k_1 = 0,0009$  min<sup>-1</sup>) respectivamente para artificial e solar. Dentre os compostos estudados a VEN foi a que apresentou maior degradação em todos os cenários testados.

A avaliação da fotodegradação da VEN em águas superficiais na concentração de 3 µg L<sup>-1</sup> e pH 6,5 por meio de irradiação artificial com lâmpada de vapor de mercúrio de 150 W ( $\lambda < 290$  nm) e luz solar natural também apresentou cinética de pseudo-primeira ordem com valores de  $k_1$  variando de 0,0004 a 0,0002 min<sup>-1</sup>, respectivamente. A meia-vida observada foi de 1580 min para lâmpada de vapor de mercúrio e 3456 min para irradiação solar (RÚA-GÓMEZ e PÜTTMANN, 2013).

Outro estudo empregando esgoto doméstico sintético enriquecido com 100 mg L<sup>-1</sup> de VEN em pH 6,5 aplicou fotodecomposição por luz solar simulada. No mesmo foi utilizado um reator composto por lâmpadas de xenônio de 500 W imersas e fotólise UV artificial no mesmo reator por lâmpadas de descarga de mercúrio com emissão na região UV-C do espectro. Os autores reportaram uma cinética de pseudo-primeira ordem em ambos os experimentos, com  $k_1$  de 0,0002 min<sup>-1</sup> e 0,014 min<sup>-1</sup>, respectivamente (GIANNAKIS *et al.*, 2016). Considerando a semelhança da matriz testada com o esgoto tratado empregado em nossa pesquisa e as variações no aparato instrumental verifica-se similaridade em termos de ordem de grandeza para os valores de constante cinética em ambos os estudos.

Ao contrário do que foi observado neste estudo, a avaliação da fotólise do CIT em meio aquoso, realizada em pH 9 e utilizando fonte de radiação com emissão maior que 290 nm para simulação de luz solar obteve tempo de meia-vida de 65 dias (KWON e ARMBRUST, 2005). A banda máxima de absorção deste composto encontra-se na região de 240 nm e, portanto, abaixo da faixa de radiação aplicada, o que justificaria a diferença.

Para a FLU foram verificados na fotólise artificial valores de  $k_1$  da ordem de 0,01 ( $t_{1/2}=69$  min) para água e 0,02 min<sup>-1</sup> ( $t_{1/2}=69$  min) em esgoto. No ensaio com insolação natural para as mesmas matrizes foram obtidos 0,0006 min<sup>-1</sup> ( $t_{1/2}=1155$  min) e 0,001 min<sup>-1</sup> ( $t_{1/2}=693$  min), respectivamente.

A cinética de fotodegradação da FLU em meio aquoso foi estudada em um simulador solar (Chicago, EUA) empregando lâmpada de xenônio com máximo de emissão em 290



nm e potência de  $765 \text{ W m}^{-2}$ . Nesse estudo obteve-se um tempo de meia vida 3300 min. A cinética descrita foi a de pseudo-primeira ordem com constante de  $0,0002 \text{ min}^{-1}$  (LAM *et al.*, 2005). Apesar das diferenças operacionais, estes valores são da mesma ordem semelhantes aos obtidos em nosso estudo para a condição em água e insolação natural.

A fotodecomposição da FLU foi estudada em água procedente de lago fortificada com  $0,03 \text{ mg L}^{-1}$  do analito nos pHs 3, 5 e 9. A solução foi acondicionada em um reator de quartzo irradiado por uma lâmpada UV imersas com potência de 450 W. O tempo de meia vida observado para o pH 5 foi de 8040 min, o que corresponde a um  $k_1$  de  $0,00009 \text{ min}^{-1}$  (LAUER e ROSS, 2005). Possivelmente os valores inferiores se devem à menor concentração inicial do analito e ao tipo de lâmpada.

Os tempos de meia vida calculados para a SER em água, com exposição às fontes de Radiação UV artificial e natural foram de 139 min ( $k_1 = 0,005 \text{ min}^{-1}$ ) e 2310 min ( $k_1 = 0,0003 \text{ min}^{-1}$ ). No esgoto tratado e fortificado, os valores foram menores, 35 min ( $k_1 = 0,02 \text{ min}^{-1}$ ) e 770 min ( $k_1 = 0,0009 \text{ min}^{-1}$ ), respectivamente. A cinética observada para a SER foi semelhante à observada para o CIT.

Estudos cinéticos de fotodegradação da SER em concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  foram realizados sob radiação solar simulada usando lâmpada de xenônio e sob radiação solar natural. Foram testadas oito amostras diferentes: esgoto bruto e tratado, de água de abastecimento tratada e não tratada, água de rio, metanol, água ultrapura em pH 3 e 10. Nesta pesquisa também foi verificada maior degradação no esgoto em relação à água de rio e de abastecimento. Considerando o tempo de meia vida, para o esgoto tratado e água em pH 3 expostos à fotólise solar, os valores reportados foram de 7056 min ( $k_1 = 0,0009 \text{ min}^{-1}$ ) e 9936 min ( $k_1 = 0,00007 \text{ min}^{-1}$ ) (SLIWKA-KASZYNSKA e JAKIMSKA, 2014).

Um reator fotoquímico comercial Model 400S® (Photochemical Reactors Ltd.), composto por lâmpada imersa e refrigeração, foi utilizado no estudo de degradação da SER  $0,045 \text{ mg L}^{-1}$  em solução aquosa. Foram verificados tempo de meia vida de 693 min e constante cinética de  $0,001 \text{ min}^{-1}$  (BRCAR, 2015). A principal diferença observada se deve à baixa concentração inicial empregada e à refrigeração do reator, pois ambos são variáveis que afetam a velocidade reacional.

Para a AMI, a meia vida obtida no processo de fotólise artificial em água foi de 116 min ( $k_1 = 0,006 \text{ min}^{-1}$ ) e natural de 3466 min ( $k_1 = 0,0002 \text{ min}^{-1}$ ). Em esgoto foram de 69 min ( $k_1 = 0,01 \text{ min}^{-1}$ ) e de 693 min ( $k_1 = 0,001 \text{ min}^{-1}$ ), respectivamente. Este analito foi o que apresentou maior persistência em água quando empregada a luz solar.

O salicilato de metila, 2-fenóxi-etanol e AMI em meio aquoso foram submetidos a processos oxidativos com radiação ultravioleta individual e combinada com outros agentes químicos. Para a AMI ( $0,28 \text{ mg L}^{-1}$ ), no ensaio empregando fotólise direta em reator de vidro termostaticado e acoplado a lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 15 W com emissão monocromática em 254 nm, foram reportadas constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem em água ultrapura ( $k_1 = 0,086 \text{ min}^{-1}$ ), água de reservatório ( $k_1 = 0,046 \text{ min}^{-1}$ ),

esgoto bruto ( $k_1 = 0,088 \text{ min}^{-1}$ ) e esgoto tratado ( $k_1 = 0,068 \text{ min}^{-1}$ ) (BENITEZ et al., 2016).

Embora a literatura atual não apresente valores para as constantes cinéticas e meia vida, em condições idênticas às testadas no nosso estudo, foram observadas algumas semelhanças em termos de ordem de grandeza para a maioria dos analitos estudados. O efeito de componentes da matriz aquosa sobre o aumento da taxa de reação também foi reportado, confirmando que a composição das águas naturais e esgotos tem efeito sobre a fotodecomposição dos micropoluentes investigados

## 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo mostra a viabilidade da aplicação da fotólise direta para a degradação dos antidepressivos e CAF em soluções aquosas contaminadas, no domínio das condições experimentais estudadas. Foi observada maior degradação em matrizes complexas como esgoto e águas superficiais, indicando que a persistência depende também de espécies dissolvidas capazes de fazerem parte dos mecanismos de degradação.

Os resultados obtidos empregando luz solar sugerem a persistência dos microcontaminantes investigados quando expostos apenas a esta fonte de radiação no ambiente. A incidência de radiação solar varia com as estações do ano e a condição meteorológica, criando cenários específicos em que a possibilidade de fotólise natural é variável ou incerta. A cinética de degradação observada foi condizente com o modelo de pseudo-primeira ordem e a determinação dos tempos de meia vida apresentou semelhanças com alguns estudos pioneiros já realizados, apesar da dificuldade de comparação quanto à variação das condições experimentais.

## REFERÊNCIAS

ALAPI, T.; DOMBI, A. Comparative study of the UV and UV/VUV-induced photolysis of phenol in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 188, n. 2-3, p. 409-418, 2007.

ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, n. 10, p. 1319-1330, 2003.

BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; ACERO, J. L.; CASAS, F. Degradation of Amitriptyline Hydrochloride, Methyl Salicylate and 2-Phenoxyethanol in Water Systems by the Combination UV/Cl<sub>2</sub>. **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v. 10, n. 8, p. 1044-1048, 2016.

BLUM, K. **Phototransformation of pharmaceuticals in the environment: Multivariate modeling and experimental determination of photolysis half-lives** (Master) Umeå University (<http://umu.divaportal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A632013&dswid=7516>). 2013. Acesso em 15 nov 2016.

BOREEN, A. L.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review. **Aquatic Sciences - Research Across Boundaries**, v. 65, n. 4, p. 320-341, 2003.

BRCAR, T. **Preučevanje kinetike fotorazgradnje sertralina v vodi**. Magistrska Naloga (Master). Fakulteta Za Farmacijo, Univerza v Ljubljani Ljubljana. 2015

BUSCHMANN, J.; CANONICA, S.; LINDAUER, U.; HUG, S. J.; SIGG, L. Photoirradiation of Dissolved Humic Acid Induces Arsenic (III) Oxidation. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 24, p. 9541-9546, 2005.

CANONICA, S.; FREIBURGHHAUS, M. Electron-Rich Phenols for Probing the Photochemical Reactivity of Freshwaters. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 4, p. 690-695, 2001.

CARLSON, J. C.; STEFAN, M. I.; PARNIS, J. M.; METCALFE, C. D. Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. **Water Research**, v. 84, p. 350-361, 2015.

COSTA JUNIOR, I. L.; PLETSCH, A. L.; TORRES, Y. R. Occurrence of Antidepressant Drugs in the Environment - A Review. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, 2014.

GIANNAKIS, S.; HENDAOU, I.; JOVIC, M.; GRANDJEAN, D.; FELIPPE DE ALENCASTRO, L.; GIRAULT, H.; PULGARIN, C. Solar photo-Fenton and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes against the antidepressant Venlafaxine in urban wastewaters and human urine. Intermediates formation and biodegradability assessment. **Chemical Engineering Journal**, 2016.

HORSING, M.; KOSJEK, T.; ANDERSEN, H. R.; HEATH, E.; LEDIN, A. Fate of citalopram during water treatment with O<sub>3</sub>, ClO<sub>2</sub>, UV and Fenton oxidation. **Chemosphere**, v. 89, n. 2, p. 129-35, 2012.

HYLAND, K. C.; DICKENSON, E. R.; DREWES, J. E.; HIGGINS, C. P. Sorption of ionized and neutral emerging trace organic compounds onto activated sludge from different wastewater treatment configurations. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1958-68, 2012.

INPE. **Divisão de satélites e Sistemas Ambientais**. Índice ultravioleta. em: < <http://pyata.cptec.inpe.br/uv/>>. Acesso em: 16 jun 2016.

ISIDORI, M.; LAVORIGNA, M.; NARDELLI, A.; PASCARELLA, L.; PARRELLA, A. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. **Science of The Total Environment**, v. 346, n. 1-3, p. 87-98, 2005.

JACOBS, L. E.; WEAVERS, L. K.; HOUTZ, E. F.; CHIN, Y.-P. Photosensitized degradation of caffeine: Role of fulvic acids and nitrate. **Chemosphere**, v. 86, n. 2, p. 124-129, 2012.

KEEN, O. S.; MCKAY, G.; MEZYK, S. P.; LINDEN, K. G.; ROSARIO-ORTIZ, F. L. Identifying the factors that influence the reactivity of effluent organic matter with hydroxyl radicals. **Water Research**, v. 50, p. 408-419, 2014.

KHALEEL, N. D. H.; MAHMOUD, W. M. M.; OLSSON, O.; KÜMMERER, K. UV-photodegradation of desipramine: Impact of concentration, pH and temperature on formation of products including their biodegradability and toxicity. **Science of The Total Environment**, v. 566-567, p. 826-840, 2016.

KOSJEK, T.; HEATH, E. Tools for evaluating selective serotonin re-uptake inhibitor residues as environmental contaminants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 8, p. 832-847, 2010.

KWON, J.-W.; ARMBRUST, K. L. Degradation of Citalopram by Simulated Sunlight. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 7, p. 1618, 2005.

LAJEUNESSE, A.; BLAIS, M.; BARBEAU, B.; SAUVE, S.; GAGNON, C. Ozone oxidation of antidepressants in wastewater -Treatment evaluation and characterization of new by-products by LC-QToFMS. **Chemistry Central Journal**, v. 7, n. 1, p. 15, 2013.

LAM, M. W.; YOUNG, C. J.; BRAIN, R. A.; JOHNSON, D. J.; HANSON, M. A.; WILSON, C. J.; RICHARDS, S. M.; SOLOMON, K. R.; MABURY, S. A. Aquatic Persistence of Eight Pharmaceuticals in a Microcosm Study. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 1431, 2004.

LAM, M. W.; YOUNG, C. J.; MABURY, S. A. Aqueous Photochemical Reaction Kinetics and Transformations of Fluoxetine. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 2, p. 513-522, 2005.

LAUER, E.; ROSS, M. **Photodecomposition of Fluoxetine. Pharmaceuticals and Personal Care Products in Surface Water**. Collegeville, Minnesota.: The College of Saint Benedict/Saint John's University 2005.

LI, H.; SUMARAH, M. W.; TOPP, E. Persistence of the tricyclic antidepressant drugs amitriptyline and nortriptyline in agriculture soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 32, n. 3, p. 509-516, 2013.

MARQUES, R. R. N.; SAMPAIO, M. J.; CARRAPIÇO, P. M.; SILVA, C. G.; MORALES-TORRES, S.; DRAŽIĆ, G.; FARIA, J. L.; SILVA, A. M. T. Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. **Catalysis Today**, v. 209, p. 108-115, 2013.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs)-Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts**. John Wiley & Sons, 2003.

PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. London: IWA Publishing, 2005.

RÚA-GÓMEZ, P. C.; PÜTTMANN, W. Degradation of lidocaine, tramadol, venlafaxine and the metabolites O-desmethyltramadol and O-desmethylvenlafaxine in surface waters. **Chemosphere**, v. 90, n. 6, p. 1952-1959, 2013.

SIM, W. J.; LEE, J. W.; OH, J. E. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. **Environmental pollution**, v. 158, n. 5, p. 1938-47, 2010.

SLIWKA-KASZYNSKA, M.; JAKIMSKA, A. Environmental Fate of Two Psychiatric Drugs, Diazepam and Sertraline: Phototransformation and Investigation of their Photoproducts in Natural Waters. **Journal of Chromatography & Separation Techniques**, v. 5, n. 6, 2014.

STURINI, M.; SPELTINI, A.; MARASCHI, F.; PROFUMO, A.; PRETALI, L.; FASANI, E.; ALBINI, A. Photochemical Degradation of Marbofloxacin and Enrofloxacin in Natural Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 12, p. 4564-4569, 2010.

SUBEDI, B.; LEE, S.; MOON, H. B.; KANNAN, K. Psychoactive pharmaceuticals in sludge and their emission from wastewater treatment facilities in Korea. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 23, p. 13321-9, 2013.

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. **The Science of the total environment**, v. 429, p. 123-55, 2012.

ZHANG, Q.; LI, C.; LI, T. Rapid Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under High Photon Flux UV Irradiation: Characteristics and Comparison with Routine Low Photon Flux. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1-7, 2012.

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

Ação antrópica 147

Água 2, 36, 37, 41, 44, 46, 47, 48, 49, 50, 52, 53, 54, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 96, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 107, 111, 112, 113, 121, 122, 123, 127, 128, 129, 130, 132, 133, 136, 137, 149, 152, 153, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 168, 170, 171, 174

Águas superficiais 46, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 149, 150, 151, 161, 163, 170, 172

Antidepressivos 149, 151, 152, 154, 155, 159, 163

Áreas de Transbordo e Triagem (ATT) 24, 25, 26, 27, 31, 32

### B

Bacias hidrográficas 47, 63, 123, 131, 140, 141

*Back-end* 124

Bambu 142, 143, 144, 145, 147

Bifenilas policloradas (PCBs) 167, 176, 177

Bioensaios 167, 174

Biofilme 142, 144, 145, 147

Biota 86, 149, 150, 176

### C

*Collection* 24, 44, 45, 67, 68, 71, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94

Compostagem 3, 19, 20, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43

Conselho Estadual de Política Ambiental e Recursos Hídricos (COPAM/CERH) 147

Construção civil 4, 10, 11, 12, 14, 15, 17, 20, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 31, 32

### D

Demanda Química de Oxigênio (DQO) 143, 147

### E

Ecotoxicologia 167, 169, 175, 176

Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) 142, 143, 147

### F

Fármacos 149, 150, 151, 152, 155, 156, 158, 160

Filtro anaeróbio 142, 143

*Fluorescent lamps* 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73

Fotólise 149, 151, 153, 154, 156, 157, 158, 160, 161, 162, 163

Fototransformação 149

*Front-end* 124

## **G**

*Garbage* 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 86, 88, 89, 91, 92

Gestão de resíduos 1, 2, 3, 4, 7

Gradiente reduzido generalizado 131, 133, 136

## **H**

*Hazardous* 65, 66, 72, 73

## **I**

Impactos ambientais 8, 17, 34, 107, 142, 150, 174

Impactos sistêmicos 167

## **L**

*Landfills* 83, 84, 86, 92, 94

Linguagem de estilo - CSS 124

Linguagem de marcação - HTML 124

## **M**

Meio ambiente 8, 23, 27, 28, 32, 34, 41, 61, 75, 95, 96, 141, 142, 149, 154, 168, 176

Microcontaminantes 149, 151, 157, 163

Modelos hidrológicos 131, 132

*Model-View-Controller* (MVC) 124

*Municipal Solid Waste* (USC) 75, 76, 77, 82

## **O**

*OnLine Management* 75

Organismo-teste 167

## **P**

Patógenos 33

Plano de governo 1, 2, 4

Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) 34, 41

Poluentes emergentes 149, 150

Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) 167, 168, 176

Problemáticas ambientais 1, 2

Produtos farmacêuticos 149

## **R**

Radiação solar 135, 149, 151, 153, 162, 163

Reciclagem 3, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 20, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 31, 34, 172

Recursos hídricos 41, 44, 61, 122, 130, 131, 132, 137, 141, 142, 147

Recursos naturais 9, 61

Resíduos alimentares 33, 35, 40

Resíduos da construção e demolição 1, 8, 9, 10, 11, 17, 18, 23, 24, 25, 26, 27

Resíduos orgânicos 33, 34, 35, 42, 43

## **S**

Saneamento básico 2, 7, 60, 63, 64

Segurança cibernética 95, 97, 98, 99, 100, 101, 104, 105, 106, 107

*Selective collect* 83

Simulador hidráulico 111

Sistema de abastecimento de água 104, 111, 112, 127

Sistema de Esgotamento Sanitário (SES) 44, 46, 59

*Softwares* 48, 75, 103, 112, 122, 123

## **T**

Tank model 131, 132, 133, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141

Tecnologia da informação 95, 97, 98, 99

Tecnologia operacional 95

Teste de germinação 33, 35, 36

*Trucks* 75, 76, 78, 79, 81

## **U**

*United States Environmental Protection Agency (USEPA)* 106, 109


## **V**


Variáveis ambientais 131


## **W**


*Water resources* 83, 92, 131



 [www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

 [contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)


 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)


 [www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)


---


*Collection:*

**APPLIED ENVIRONMENTAL  
AND SANITARY  
ENGINEERING  
2**

 [www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

 [contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)

 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)

 [www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)

---

*Collection:*

**APPLIED ENVIRONMENTAL  
AND SANITARY  
ENGINEERING  
2**