

DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS GEMFIBROZIL, HIDROCLOROTIAZIDA E NAPROXENO PELOS PROCESSOS DE FOTÓLISE UV-C, PEROXIDAÇÃO FOTOASSISTIDA, FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E FOTO-FENTON MODIFICADO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DO RIO UBERABINHA, UBERLÂNDIA-MINAS GERAIS

Data de aceite: 26/01/2024

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Discente do curso de Engenharia Química da Universidade Santo Amaro (UNISA)
Pós-doutor em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU)
Doutor em Química Analítica pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU)
<http://lattes.cnpq.br/12970002659897780>

RESUMO: A degradação da mistura dos fármacos gemfibrozil (GEM) hidroclorotiazida (HCTZ) e naproxeno (NAP) foi avaliada pelos processos de fotólise (UV-C), peroxidação fotoassistida ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$), fotocatálise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$) e foto-Fenton modificado ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) em água de superfície (AS) – rio Uberabinha, Uberlândia. Inicialmente, foi avaliada a influência da fotólise em diferentes valores iniciais de pH (4,0; 6,2 e 7,0) com radiação UV-C, apresentando melhor eficiência em pH 6,2 (natural da água do Rio Uberabinha). Para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, foi avaliada a influência da concentração de H_2O_2 (2,0; 4,0 e 6,0 mg L^{-1}), tendo sido obtida melhor eficiência de degradação com 4,0 mg L^{-1} do oxidante após 30 min de irradiação. No processo $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$, foi avaliada a influência da concentração de TiO_2 (50, 100,

150 e 200 mg L^{-1}) e a da concentração de H_2O_2 (1,0; 3,0; 6,0 e 9,0 mg L^{-1}) obtendo-se melhor eficiência ao se empregar 150 mg L^{-1} de TiO_2 e 6,0 mg L^{-1} de H_2O_2 , atingindo 87% de degradação da mistura após 120 min de tratamento. Para o processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$, foi avaliada a influência da concentração de FeOx (18, 54 e 89 $\mu\text{mol L}^{-1}$), obtendo-se melhor resultado ao se empregar 54 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx na proporção molar de 1:9 de ferro/oxalato na presença de 4,0 mg L^{-1} de H_2O_2 . Sob tais condições experimentais, as concentrações dos compostos-alvo ficaram abaixo do limite de detecção (0,0033 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para NAP e 0,01 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para GEM e HCTZ) após 15 min de irradiação. O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para o processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ foi 5,2 vezes menor em relação ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e 16,7 vezes menor em relação ao processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$. Além disso, apresentou o menor custo de tratamento por m^3 de água contaminada. Assim, o processo foto-Fenton pode ser utilizado como alternativa de tratamento para a degradação desses contaminantes.

PALAVRAS-CHAVE: foto-Fenton modificado; ferrioxalato; fotocatálise heterogênea; peroxidação fotoassistida; radiação.

DEGRADATION OF THE DRUGS GEMFIBROZIL, HYDROCHLOROTHIAZIDE AND NAPROXEN BY THE PROCESSES OF UV-C PHOTOLYSIS, PHOTOASSISTED PEROXIDATION, HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS AND MODIFIED PHOTO-FENTON IN SURFACE WATERS OF THE UBERABINHA RIVER, UBERLÂNDIA-MINAS GERAIS

ABSTRACT: The degradation of the mixture of the pharmaceutical drugs gemfibrozil (GEM) hydrochlorothiazide (HCTZ) and naproxen (NAP) by photolysis (UV-A and UV-C), photo-assisted peroxidation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$), heterogeneous photocatalysis ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$) and modified photo-Fenton ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) was evaluated in surface waters (SW, Uberabinha river, Uberlândia). Initially, the influence of different pH values (4.0, 6.2 and 7.0) on photolysis under UV-C radiation was evaluated, and better efficiency was obtained at pH 6.2 (natural pH of Uberabinha river surface water). For the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ process, different H_2O_2 concentrations (2.0, 4.0 and 6.0 mg L^{-1}) were evaluated, and the best degradation efficiency was obtained using 4.0 mg L^{-1} of the oxidant within 30 min of irradiation. In the $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ process, the influence of different concentrations of TiO_2 (50, 100, 150 e 200 mg L^{-1}) and H_2O_2 (1.0; 3.0; 6.0 and 9.0 mg L^{-1}) were evaluated. The best efficiency was achieved using 150 mg L^{-1} of TiO_2 and 6.0 mg L^{-1} of H_2O_2 , which reached 87% degradation of the mixture after 120 min of treatment. For the $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ process, various FeOx concentrations (18, 54 and 89 $\mu\text{mol L}^{-1}$) were evaluated, and the best result was obtained using 54 $\mu\text{mol L}^{-1}$ of FeOx in a molar ratio of 1:9 iron/oxalate in the presence of 4.0 mg L^{-1} of H_2O_2 . Under such conditions, concentrations of target compounds were below the detection limit (0.0033 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for NAP and 0.01 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for GEM and HCTZ) after 15 min of irradiation. Half-life time ($t_{1/2}$) calculated for the $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ process was 5.2 times lower than that obtained for the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ process, and 16.7 times lower than the $t_{1/2}$ obtained for the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ process. Thus, the photo-Fenton process can be used as an alternative treatment for the degradation of these contaminants.

KEYWORDS: modified photo-Fenton, ferrioxalate, heterogeneous photocatalysis; photo-assisted peroxidation; radiation.

1 | INTRODUÇÃO

O crescimento da economia global aliado ao aumento populacional tem sido apontado como precursor na expansão de atividades industriais e no aumento da produção agrícola. Essas atividades são as principais consumidoras de recursos hídricos e geram grande quantidade de resíduos, alguns dos quais com características recalcitrantes (SHUKLA et al., 2010). No entanto, a disposição e o tratamento inadequado desses resíduos geram impactos ambientais sobre o meio biótico e abiótico (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Diferentes classes de compostos como fármacos, produtos de higiene pessoal, esteróides, hormônios, detergentes, pesticidas, plásticos, drogas ilícitas e metabólitos de degradação desses compostos têm sido detectados em estudos de monitoramento ambiental (BÖGER et al., 2021; LÓPEZ-GARCÍA et al., 2021) e fazem parte dos poluentes denominados de contaminantes de interesse emergente (CIE). Os CIE são substâncias

químicas de origem antrópica e natural, cuja ocorrência ou relevância no ambiente foi constatada a partir do início da década de 1990, com potencial ou real ameaça à saúde humana e/ou ambiente e que não possuem legislação que estabeleça tanto os padrões de potabilidade ou níveis de toxicidade seguro (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019).

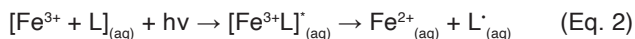
Existem várias fontes de entrada dos CIE em compartimentos aquáticos: (i) efluente doméstico e lançamento de efluentes contendo fármacos por indústrias farmacêuticas e hospitais, (ii) eliminação de medicamentos vencidos ou não consumidos, (iii) uso de fezes de animais como adubo para o solo e (iv) contaminação do solo, pela aplicação de lodos provenientes de estação de tratamento de esgoto a campos agrícolas, com posterior escoamento para águas superficiais (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019).

Em relação aos fármacos, vale ressaltar que muitos são lipossolúveis e apresentam baixa volatilidade e biodegradabilidade, que favorecem a sua bioacumulação e persistência no ambiente, contribuindo para o desencadeamento de alguns efeitos deletérios a biota aquática (BUENO et al., 2012). Dentre eles, destacam-se o gemfibrozil (GEM), a hidroclorotiazida (HCTZ) e o naproxeno (NAP) pelo fato de terem sido detectados em concentrações acima de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais (CAHILL et al., 2012; DODGEN et al., 2017; MARSIK et al., 2017). Assim, é importante avaliar alternativas para a degradação desses compostos.

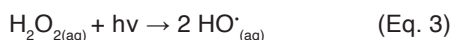
Uma das alternativas promissoras para remoção de CIE em matrizes aquosas são os processos de oxidação avançada (POA), que consistem na geração de radicais hidroxilas (HO^\cdot) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014) e sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) (MIRALLES-CUEVAS et al., 2019) que, devido aos altos valores de seus potenciais padrão de redução ($E^\circ = +2,6-3,1\text{V}$), são capazes de oxidar e mineralizar uma diversificada classe de compostos orgânicos (MIRALLES-CUEVAS et al., 2019). Os POA são classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos e podem ocorrer na presença ou ausência da radiação.

Neste trabalho, atenção especial é dada aos processos que envolvem a radiação para geração de radicais HO^\cdot , em específico os processos foto-Fenton modificado ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$), peroxidação foto-assistida ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) e fotocatalise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$). A principal desvantagem do processo Fenton (equação 1) é a sua faixa restrita de pH (2,5-3,0), pois, a precipitação de Fe(III) como hidróxidos insolúveis ocorre em pH acima de 3,0, diminuindo drasticamente a sua interação com o H_2O_2 e, conseqüentemente, há baixa produção de radicais HO^\cdot . Por outro lado, em valores de pH abaixo de 2,5, apesar de as espécies de ferro permanecerem solúveis, a velocidade de degradação também diminui, devido aos íons H^+ em altas concentrações atuarem como sequestradores de radicais HO^\cdot (LAL; GARG, 2017; PAIVA et al., 2018). Portanto, o processo foto-Fenton modificado ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) caracterizado pelo uso de ligantes orgânicos de Fe(III) (equação 2) como ferrioxalato (FeOx), tem sido apontado como alternativa para superar a limitação referente ao pH no processo Fenton clássico. O uso desses ligantes

permitem aplicar o processo foto-Fenton em valores de pH próximos à neutralidade devido à geração de complexos orgânicos de Fe(III) solúveis e fotossensíveis (CLARIZIA et al., 2017).



A fotoperoxidação, um POA baseado na combinação da radiação UV-C com o H_2O_2 , aumenta a eficiência de degradação quando comparado ao uso isolado de radiação UV-C devido à geração de radicais hidroxilas através da quebra homolítica de H_2O_2 (equação 3) (LEYVA et al., 2017; MONDAL; SAHA; SINHA, 2018).



Além disso, o H_2O_2 é estável, solúvel em água e disponível comercialmente, o que torna o processo H_2O_2 /UV-C vantajoso em relação a outros POA e, não há formação de lodo no final do processo (MATAFONOVA; BATOEV, 2018).

Aliados aos outros POA, a fotocatalise heterogênea, um processo que consiste na excitação eletrônica de um óxido semiconductor, pela luz solar ou luz artificial, gera radicais HO^\cdot que são responsáveis pela oxidação da matéria orgânica (NEZAR; LAOUFI, 2018). Vários semicondutores podem ser utilizados na fotocatalise heterogênea, tais como: Fe_2O_3 , ZnO, ZnS, CdS e TiO_2 (IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Contudo, o TiO_2 é o mais amplamente utilizado devido a algumas propriedades, entre as quais: (i) insolubilidade em água; (ii) fotoestabilidade e (iii) estabilidade química em uma ampla faixa de pH (6,5 a 8,0) (KHAKI et al., 2017). Como apenas 3-5% da radiação solar incidente na superfície da Terra corresponde à luz UV, o uso de TiO_2 é limitado. Devido ao valor da sua energia de gap (+3,2 eV), o TiO_2 precisa de radiação UV (300-400 nm) para se tornar fotoativado (DEWIL et al., 2017; MAZIVILA et al., 2019).

Vários trabalhos avaliando a degradação dos compostos-alvo em meio ácido pelo processo Fenton e foto-Fenton (GIMENO et al., 2016) em água desionizada e, em concentrações na ordem de mg L^{-1} por diferentes POA (PAN et al., 2018) foram publicados. Contudo, após revisão da literatura, observou-se uma escassez de trabalhos que reportassem estudos de degradação simultânea destes três fármacos em água de rio e em concentrações mais próximas as detectadas nessa matriz aquosa.

Assim, o presente estudo visa avaliar a degradação da mistura dos fármacos GEM, HCTZ e NAP em água superficial do rio Uberabinha por diferentes POAs ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-A, H_2O_2 /UV-C e TiO_2 /UV-A) em condições mais próximas às reais e, comparar o potencial e a eficácia de cada processo avaliado como alternativa para a degradação deste tipo de poluente.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Todas as soluções foram preparadas em água desionizada e com reagentes de grau analítico. Os padrões de GEM, HCTZ e NAP com grau de pureza de 99% (m/m), foram adquiridos da Sigma-Aldrich. As análises cromatográficas foram realizadas em um HPLC-DAD, utilizando metanol grau HPLC-UV 99,9% (v/v). Os demais reagentes utilizados neste trabalho foram: NH_4VO_3 , H_2O_2 (30% v/v), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec); $\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich $\geq 90\%$ m/m); $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3 , 1, 10-fenantrolina (Synth); $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – FeOx, CH_3COONa (Panreac) e o TiO_2 P-25 (Evonik Corporation).

2.2 Água superficial – rio Uberabinha

A matriz da água do rio Uberabinha (água bruta) foi coletada na Estação de Tratamento de Água (ETA Bom Jardim), a qual abastece a população de Uberlândia – Minas Gerais (Brasil). A coleta foi efetuada antes dos processos de tratamento e, as amostras foram armazenadas e mantidas sob refrigeração a 4 °C durante 3 semanas até a execução dos experimentos. Os parâmetros físico-químicos e biológicos foram fornecidos pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE).

2.3 Preparo da solução estoque da mistura dos fármacos

Preparou-se uma solução estoque dos fármacos (18 mmol L⁻¹) em metanol grau HPLC. A partir dessa solução foi feita a fortificação na matriz real para resultar na concentração desejada dos compostos-alvo (1,8 μmol L⁻¹ de cada composto), a qual corresponde a concentrações comuns de 451 μg L⁻¹ de GEM, 536 μg L⁻¹ de HCTZ e 413 μg L⁻¹ de NAP.

2.4 Determinação da concentração dos fármacos HCTZ, NAP e GEM

A concentração da mistura de fármacos (GEM, HCTZ e NAP) foi determinada usando um cromatógrafo líquido Shimadzu – (LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF) utilizando uma coluna C-18 fase reversa - Phenomenex (5 μm, 250 x 4,60 mm) e detector UV-DAD, SPD-M20A – Shimadzu. Em todos processos avaliados, os resultados de degradação foram apresentados em função das médias das concentrações normalizadas dos compostos-alvo em cada instante (equação 4).

$$C(t) = \frac{C_{GEM(t)} + C_{HCTZ(t)} + C_{NAP(t)}}{3} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde, $C_{(t)}$: média das concentrações dos compostos-alvo em cada tempo de amostragem; $C_{GEM(t)}$, $C_{HCTZ(t)}$, $C_{NAP(t)}$: concentração normalizada, respectivamente, de GEM, HCTZ e NAP em cada tempo de amostragem.

A determinação da concentração dos compostos-alvo foi feita conforme metodologia descrita em Paiva et al. (2018). Os limites de detecção (LD) obtidos para cada composto foram $0,0033 \mu\text{mol L}^{-1}$ para NAP e $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ para GEM e HCTZ.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Processo UV-C

Antes da aplicação dos POA, foi avaliada a influência da fotólise direta usando a radiação UV-C em diferentes valores iniciais de pH (4,0; 6,2 e 7,0) (Figura 1). Neste processo, a solução contendo a mistura de fármacos foi irradiada durante 30 min, utilizando-se duas lâmpadas germicidas de 8 W.

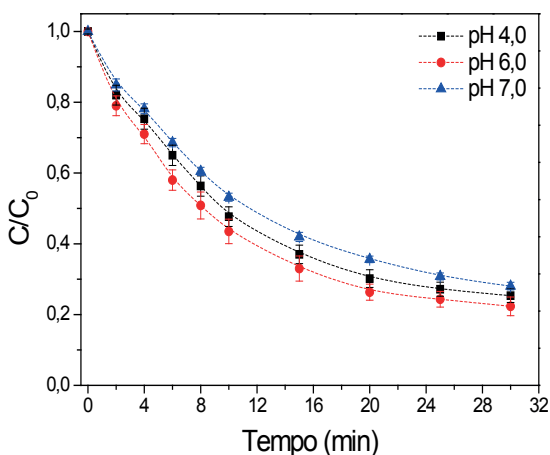


Figura 1: Influência do pH na degradação da mistura dos fármacos por fotólise UV-C. Condições iniciais: $[GEM] = [HCTZ] = [NAP] = 1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$.

A Figura 1 mostra que os compostos-alvo são passíveis à fotodegradação na presença de radiação UV-C, sendo obtido 78% de degradação após 30 min de irradiação em pH 6,2 (natural da matriz). Além disso, não houve diferença significativa para os valores de pH avaliados (entre 4,0 e 7,0). Assim, os experimentos seguintes combinando H_2O_2 foram feitos em pH natural dessa solução.

3.2 Processo $H_2O_2/UV-C$

A combinação da radiação UV-C com diferentes concentrações de H_2O_2 foi avaliada (Figura 2). Houve uma melhora na eficiência de degradação da mistura dos fármacos na presença de H_2O_2 devido à geração de radicais HO^\bullet através da quebra hemolítica de H_2O_2 (equação 3).

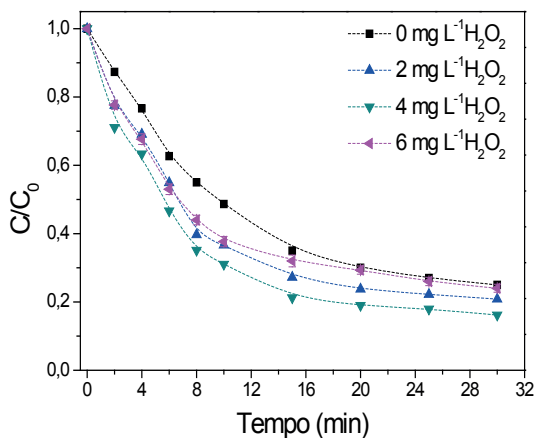


Figura 2: Influência da concentração de H_2O_2 na degradação da mistura dos fármacos pelo processo $H_2O_2/UV-C$. Condições iniciais: $[GEM] = [HCTZ] = [NAP] = 1,80 \mu mol L^{-1}$ e $pH = 6,2$.

O melhor resultado de degradação ocorreu com o emprego de $4,0 mg L^{-1}$ de H_2O_2 ; uma eficiência máxima de 84% foi alcançada após 30 min de irradiação (Figura 2). Para a maior concentração de H_2O_2 ($6,0 mg L^{-1}$) avaliada ocorreu uma redução na degradação da mistura (Figura 2), a qual pode ser atribuída tanto a ocorrência de reações paralelas que atuam como sequestradores de radicais HO^\bullet (MONDAL; SAHA; SINHA, 2018), quanto por reações de recombinação entre estes radicais (LIU et al., 2016), levando a formação dos radicais hidroperoxila (HO_2^\bullet) que, devido ao seu menor potencial padrão de redução (+1,42 V) quando comparado ao radical HO^\bullet (+2,80 V), diminuem a eficiência de degradação (LIU et al., 2016).

3.3 Processo $TiO_2/UV-A$

A influência da concentração do catalisador $TiO_2 P-25$ ($50, 100, 150$ e $200 mg L^{-1}$) na presença de radiação UV-A foi avaliada e comparada ao processo isolado UV-A (Figura 3).

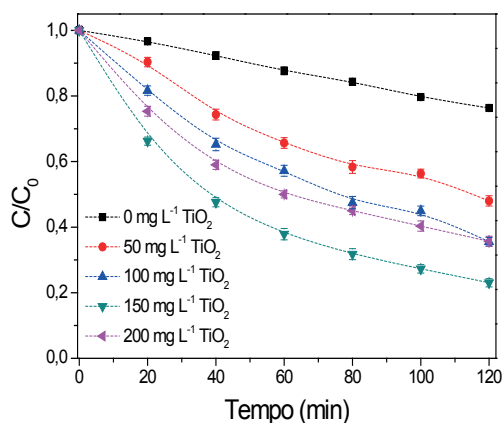


Figura 3: Influência da concentração de TiO₂ P-25 na degradação da mistura dos fármacos pelo processo TiO₂/UV-A. Condições iniciais: [GEM] = [HCTZ] = [NAP] = 1,80 μmol L⁻¹ e pH 6,2.

A degradação da mistura dos fármacos foi de apenas 24% após 120 min de irradiação na presença isolada de irradiação UV-A (Figura 3). Por outro lado, um aumento expressivo na eficiência de degradação foi obtido ao combinar radiação UV-A com TiO₂ até uma concentração de 150 mg L⁻¹, atingindo-se 67% de eficiência de degradação. Em concentrações maiores (200 mg L⁻¹ de TiO₂), houve uma redução na eficiência de degradação (Figura 3). Este comportamento pode ser atribuído à: (i) redução da quantidade de fotoenergia que é transferida para o meio em função da maior turbidez conferida pelas partículas do catalisador que possui um efeito inibidor sobre a penetração da luz, em função da diminuição da quantidade de fótons que serão efetivamente transferidos (KOLTSAKIDOU et al., 2017) e, (ii) agregação das partículas do catalisador em suspensão, diminuindo a área superficial que contém os sítios ativos (GOMES JÚNIOR et al., 2017).

O uso de diferentes concentrações de H₂O₂ combinado ao processo TiO₂/UV-A também foi avaliado (Figura 4).

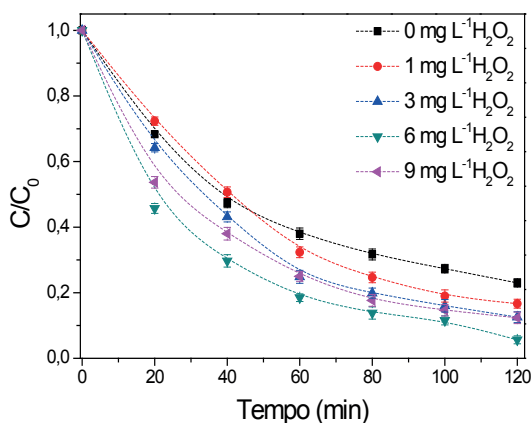


Figura 4: Influência da concentração de H_2O_2 na degradação da mistura dos fármacos pelo processo $TiO_2/UV-A$. Condições iniciais: $[GEM] = [HCTZ] = [NAP] = 1,80 \mu mol L^{-1}$; $[TiO_2] = 150 mg L^{-1}$ e $pH = 6,2$.

Um aumento na eficiência de degradação da mistura dos fármacos foi observado ao se adicionar o oxidante H_2O_2 , chegando a 94% com $6,0 mg L^{-1}$ do oxidante (Figura 4). Na presença de $9,0 mg L^{-1}$ de H_2O_2 , houve uma redução na eficiência do processo (Figura 4). Isto pode ser atribuído ao excesso de H_2O_2 que pode: (i) adsorver sobre a superfície do catalisador, ocasionando alterações tanto na superfície quanto em sua atividade catalítica; (ii) competir com os compostos-alvo e outras substâncias presentes na composição da matriz pelos radicais $HO\cdot$ ou (iii) reagir com os sítios de adsorção, ocasionando a diminuição na eficiência (NOSAKA; NOSAKA, 2017).

3.4 Processo foto-Fenton

A influência da concentração de $FeOx$ ($18, 54$ e $89 \mu mol L^{-1}$), no processo foto-Fenton modificado na presença de uma concentração inicial de $4,0 mg L^{-1}$ de H_2O_2 e em pH natural dessa matriz ($pH 6,2$) foi avaliada (Figura 5).

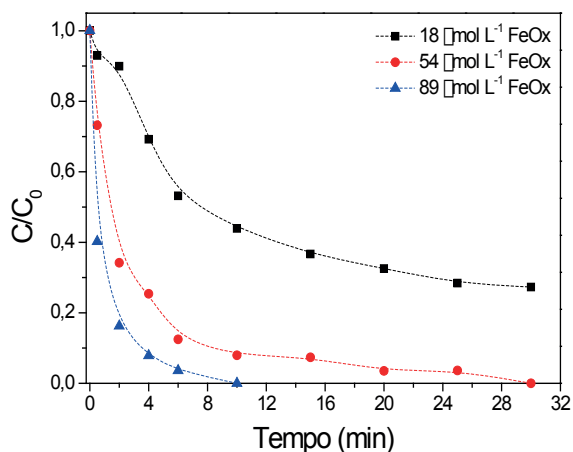


Figura 5: Efeito da concentração de FeOx na degradação da mistura dos fármacos pelo processo foto-Fenton modificado. Condição inicial: $[\text{GEM}] = [\text{HCTZ}] = [\text{NAP}] = 1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,2$.

O aumento da concentração de FeOx, de 18 para $54 \mu\text{mol L}^{-1}$, influenciou significativamente a cinética e a eficiência de degradação alcançando concentrações abaixo do LD ($0,0033 \mu\text{mol L}^{-1}$ para NAP e $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ para GEM e HCTZ) após 30 min de reação (Figura 5). Contudo, a melhor eficiência de degradação foi obtida ao se utilizar $89 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx, pois as concentrações ficaram abaixo do LD ($0,0033 \mu\text{mol L}^{-1}$ para NAP e $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ para GEM e HCTZ) dos compostos-alvo após 10 min de irradiação. No entanto, a concentração de $54 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi escolhida para avaliar a influência da proporção ferro/ligante, representada como $\text{Fe}^{3+}:\text{Ox}$, na degradação da mistura dos fármacos, a fim de avaliar melhor a influência do excesso do oxalato (1:3; 1:6; 1:9 e 1:12) no perfil da cinética do decaimento da concentração dos fármacos (Figura 6).

Melhores resultados foram obtidos na proporção molar de $\text{Fe}^{3+}:\text{Ox}$ de 1:9, visto que as concentrações dos compostos-alvos ficaram abaixo dos respectivos LD ($0,0033 \mu\text{mol L}^{-1}$ para NAP e $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ para GEM e HCTZ) após 15 min de reação. Por outro lado, na presença da maior proporção de $\text{Fe}^{3+}:\text{Ox}$ (1:12), houve uma redução na degradação (Figura 6). Isso pode ser atribuído ao excesso do oxalato, o qual compete com os compostos-alvo pelos radicais HO^\bullet (CLARIZIA et al., 2017).

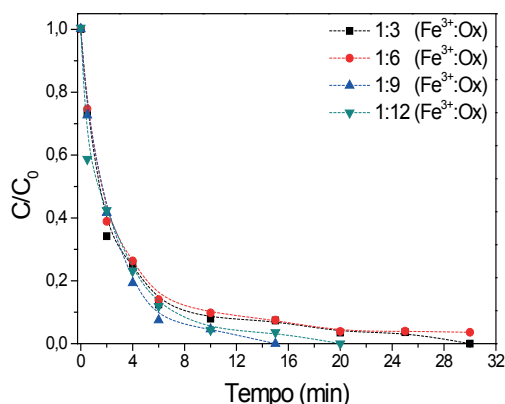


Figura 6: Influência da proporção molar Fe^{3+} : Ox na degradação da mistura dos fármacos. Condições iniciais: $[\text{GEM}] = [\text{HCTZ}] = [\text{NAP}] = 1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 54 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$.

3.5 Estudos cinéticos

Os estudos cinéticos da mistura dos compostos-alvo foram feitos em condições otimizadas dos POA avaliados. Em todos os processos, o estudo sugeriu um modelo cinético de primeira ordem e o coeficiente de correlação (R^2) foi calculado ajustando os dados por regressão linear a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Os valores da constante cinética da reação (k), o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) e o coeficiente de correlação (R^2) são apresentados na Tabela 1.

Processos	FeOx ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	TiO_2 (mg L^{-1})	H_2O_2 (mg L^{-1})	k (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Custo (R\$)
FeOx/ H_2O_2 /UV-A	54	486	-	4	0,33	0,95	2,1	38
TiO_2 / H_2O_2 /UV-A	-	-	150	6	0,020	0,92	35	1231
H_2O_2 /UV-C	-	-	-	4	0,062	0,95	11	54

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos durante a degradação da misturados fármacos por diferentes POA em condições otimizadas. Condições iniciais: $[\text{GEM}] = [\text{HCTZ}] = [\text{NAP}] = 1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$; pH 6,2.

Maiores valores de constantes de velocidade (k) e menores valores de tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) foram obtidos usando o processo foto-Fenton ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) seguido de fotoperoxidação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) e fotocatalise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$), Tabela 1. O $t_{1/2}$ para o processo foto-Fenton foi 5,2 vezes menor em relação ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e 16,7 vezes menor em relação ao processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ (Tabela 1). Além disso, apresentou o menor custo de tratamento por m^3 (Tabela 1), considerando a redução da concentração inicial de cada composto em uma ordem de magnitude (BOLTON et al., 2001). Assim, o processo foto-Fenton pode ser utilizado como alternativa de tratamento para a degradação

desses contaminantes.

4 | CONCLUSÕES

A degradação da mistura dos fármacos GEM, HCTZ e NAP foi influenciada diretamente pela fotólise UV-C, fotoperoxidação ($H_2O_2/UV-C$), fotocatalise heterogênea ($TiO_2/UV-A$ e $TiO_2/H_2O_2/UV-A$) e foto-Fenton modificado ($FeOx/H_2O_2/UV-A$), sendo obtido melhores resultados de degradação pelo processo $FeOx/H_2O_2/UV-A$. Maiores valores de constante de velocidade e menores valores de tempo de meia-vida foram obtidos usando o processo $FeOx/H_2O_2/UV-A$. Além disso, este processo apresentou o menor custo de tratamento quando comparado aos outros POA avaliados, o que permite inferir que o processo foto-Fenton é uma alternativa viável de tratamento para a degradação desses contaminantes. Além disso, o uso de radiação solar pode ser aplicado e contribuir para reduzir o custo do tratamento.

REFERÊNCIAS

- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.
- BÖGER, B. et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in subtropical urban rivers in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, n. July 2020, p. 123448, 2021.
- BOLTON, J. R. et al. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627–637, 2001.
- BUENO, M. J. M. et al. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. **Environmental Pollution**, v. 164, p. 267–273, 2012.
- CAHILL, M. G. et al. A critical evaluation of liquid chromatography with hybrid linear ion trap-Orbitrap mass spectrometry for the determination of acidic contaminants in wastewater effluents. **Journal of Chromatography A**, v. 1270, p. 88–95, 2012.
- CLARIZIA, L. et al. Applied Catalysis B : Environmental Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH : A review. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 209, p. 358–371, 2017.
- DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.
- DODGEN, L. K. et al. Characterizing pharmaceutical, personal care product, and hormone contamination in a karst aquifer of southwestern Illinois, USA, using water quality and stream flow parameters. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 281–289, 2017.

- GIMENO, O. et al. Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 12–20, 2016.
- GOMES JÚNIOR, O. et al. Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: Identification of transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v. 110, p. 133–140, 2017.
- IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.
- KHAKI, M. R. D. et al. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 78–94, 2017.
- KOLTSAKIDOU, A. et al. Cytarabine degradation by simulated solar assisted photocatalysis using. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 823–831, 2017.
- LAL, K.; GARG, A. Utilization of dissolved iron as catalyst during Fenton-like oxidation of pretreated pulping effluent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 766–774, 2017.
- LEYVA, E. et al. A Review on Chemical Advanced Oxidation Processes for Pharmaceuticals with Paracetamol as a Model Compound. Reaction Conditions, Intermediates and Total Mechanism. **Current Organic Chemistry**, v. 22, n. 1, p. 2–17, 2017.
- LIU, Y. et al. Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1317–1327, 2016.
- LÓPEZ-GARCÍA, E. et al. Drugs of abuse and their metabolites in river sediments: Analysis, occurrence in four Spanish river basins and environmental risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, n. April 2020, p. 123312, 2021.
- MARSIK, P. et al. Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the watercourses of Elbe basin in Czech Republic. **Chemosphere**, v. 171, p. 97–105, 2017.
- MATAFONOVA, G.; BATOEV, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. **Water Research**, v. 132, p. 177–189, 2018.
- MAZIVILA, S. J. et al. A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 24, p. 1–10, 2019.
- MIRALLES-CUEVAS, S. et al. EDDS as complexing agent for enhancing solar advanced oxidation processes in natural water: Effect of iron species and different oxidants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, n. March 2018, p. 129–136, 2019.
- 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.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

NEZAR, S.; LAOUFI, N. A. Electron acceptors effect on photocatalytic degradation of metformin under sunlight irradiation. **Solar Energy**, v. 164, n. March, p. 267–275, 2018.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 17, p. 11302–11336, 2017.

PAIVA, V. A. B. et al. Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, 2018.

PAN, M. et al. Environmental Science Emerging investigators series : comparative study of naproxen degradation by the UV / chlorine and. **Environmental Science: Water Research & Technology** n. 1, p. 1219–1230, 2018.

SHUKLA, P. et al. Adsorption and heterogeneous advanced oxidation of phenolic contaminants using Fe loaded mesoporous SBA-15 and H₂O₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 1, p. 255–260, 2010.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, n. April 2018, p. 17–36, 2019.