

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M  
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR)

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE COLETOR PARABÓLICO COMPOSTO PARA  
REMOÇÃO DE MOXIFLOXACINO DE ÁGUA

Daiana Maffessoni

Porto Alegre, 2021

Daiana Maffessoni

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE COLETOR PARABÓLICO COMPOSTO PARA  
REMOÇÃO DE MOXIFLOXACINO DE ÁGUA

Tese submetida ao programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Dr. Alvaro Meneguzzi - PPGE3M/ UFRGS

Porto Alegre, 2021

## AGRADECIMENTOS

*Chegar ao final do doutorado e poder escrever os agradecimentos da tese é o sonho de qualquer doutorando! Bom, como estou muito cansada, pode ser que eu esqueça de alguém. De qualquer forma, agradeço a todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste loooongo trabalho, em especial:*

*Ao professor Álvaro Meneguzzi pela parceria, paciência, bom humor e orientação desde a época do mestrado!*

*A todos os professores do Lacor, que sempre me acolheram e deram dicas para o trabalho, especialmente nos seminários. Aos colegas de Lacor, que sempre me ajudaram na realização das análises e tiveram paciência com as minhas idas e vindas e, vidrarias para lavar!*

*Ao Salatiel, pelas incansáveis e valiosas dicas na realização do trabalho e das análises.*

*À galera da Uergs Bento, em especial à Silvia, pela disponibilidade e ajuda aos sábados, domingos e feriados!*

*Aos colegas de Osório, em especial à Juçara por segurar as pontas em outras atividades e pelo incentivo!*

*À ex-bolsista, agora colega de profissão e amiga, Larissa, pelo auxílio na realização das análises e pelas risadas no laboratório. Da mesma forma, agradeço à ex-bolsista e amiga Ingrid, pela persistência e paciência com nosso amado MOX. Ainda bem que tu não desistiu, Ingrid! Adicionalmente, agradeço à Cláudia pelo auxílio nas análises de toxicidade.*

*À super Tati, pela paciência para entender sobre o que eu estava falando nas minhas mensagens desesperadas e me ajudar a pensar sobre o assunto! Agradeço imensamente pela amizade de 19 anos!*

*Ao Paulo, pelo amor e paciência para me ajudar e tentar entender minha pesquisa! E também, por ser um exemplo e inspiração como pesquisador.*

*Às minhas amigas, Morgue e Vane que me ouviam reclamando, mas nem entendiam do que especificamente!*

*À minha família querida, que atuou incansavelmente na execução dos experimentos: minha mãe Cecília preparando gelo para manutenção da temperatura das amostras, minha sobrinha Valentina que coletou alguns dados durante os experimentos e ao meu irmão Marcos pela ajuda na montagem e desenvolvimento do reator!!!*

*Mas o agradecimento mais especial vai para o meu pai, José! Esse sim é aquele bolsista de IC nota 10, incansável, que me ajudou na montagem e execução de TODOS os experimentos. Agradeço, de coração pela ajuda e paciência com todas as minhas reclamações. Foi monta/desmonta/carrega reator, troca de bomba, troca mangueira, coloca torneira, bota/tira catalisador, coleta amostra.... Bom, sem a ajuda do papai, acho que não teria dado!*

*Enfim...tantos outros que colaboraram: professores e equipe do PPGE3M, amigos e familiares que, perto ou à distância, apoiaram toda a caminhada da realização deste trabalho! Valeu!*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular de MOX.....	16
Figura 2 – Mecanismo da fotocatalise.....	21
Figura 3 – Design de reatores de degradação solar: (a) não concentrador (placa plana); (b) concentrador (parabólico em calha); (c) coletor parabólico composto. ....	23
Figura 4 – Reator solar não concentrador. ....	24
Figura 5 – Reator parabólico em calha: a) com um eixo. b) com dois eixos .....	25
Figura 6 – Reator Coletor Parabólico Composto. ....	26
Figura 7 – Representação esquemática do reator CPC com semiângulo de aceitação, $\theta_a$ , de 90°; largura da abertura do refletor, A, e; raio do tubo receptor, r.....	27
Figura 8 – Etapas metodológicas executadas no trabalho. ....	34
Figura 9 – Visão geral do reator: a) reator CPC; b) local de coleta das amostras; c) reservatório da solução testada; d) Detalhamento de tubos de vidro e calhas de alumínio; e) Detalhamento da bomba; f) Detalhamento das canalizações. ....	35
Figura 10 – Reator solar CPC com detalhamento do interior do tubo de vidro com a placa Ti/Ru <sub>30%</sub> Ti <sub>70%</sub> O <sub>2</sub> . ....	38
Figura 11 – Vista superior do reator CPC com o uso de irradiação artificial: a) calha da lâmpada UV-A; b) reator da lâmpada; c) detalhamento do tubo de vidro sob irradiação .....	39
Figura 12 – Curva de calibração para o MOX com pontos testados e ajuste linear.....	42
Figura 13 – Fluxograma de análise de toxicidade com L. sativa .....	45
Figura 14 – Fluxograma de análise de toxicidade em Allium cepa .....	47
Figura 15 – Redução da concentração de MOX com relação: a) C <sub>TiO2</sub> ; b) C <sub>MOX</sub> .....	49
Figura 16 - Gráfico de C <sub>e</sub> /q versus C <sub>e</sub> para determinação dos parâmetros de Langmuir.....	50
Figura 17 – Remoção de MOX em ensaio de fotocatalise com TiO <sub>2</sub> em pó. ....	52
Figura 18- Carbono Orgânico Total em ensaio de fotocatalise com TiO <sub>2</sub> em pó .....	53
Figura 19 – Diagrama de microespecação de MOX .....	54
Figura 20 – Percentual de degradação de MOX com relação ao tempo e à temperatura em FCis D e FCis E. ....	56
Figura 21 – Estrutura molecular de MOX e seus pKas correspondentes. ....	58
Figura 22 – Carbono Orgânico Total para os ensaios de fotocatalise solar utilizando catalisador imobilizado.....	59
Figura 23 – Percentual de degradação de MOX com relação à energia acumulada para os ensaios de fotocatalise solar utilizando catalisador imobilizado.....	60
Figura 24 – Percentual de degradação de MOX com relação à energia acumulada em ensaios de fotocatalise artificial.....	61
Figura 25 – Carbono Orgânico Total para os ensaios de fotocatalise artificial utilizando catalisador imobilizado .....	63
Figura 26 – Percentual de degradação de MOX com relação à energia acumulada em ensaios de fotocatalise solar.....	65
Figura 27 – Variação da concentração de MOX e do pH com relação ao tempo .....	66
Figura 28 – Esquema de equilíbrio do zwitterion de MOX com a variação de pH.....	67
Figura 29 – Razão pH <sub>f</sub> / pH <sub>i</sub> com relação ao tempo nos ensaios de fotocatalise solar.....	69
Figura 30 – Espectro de absorção molecular de MOX com relação do tempo, para os ensaios: a) FTs D versus FTs E; b) FTs F versus FTs G.....	70
Figura 31 – Avaliação das razões C/C <sub>o</sub> e pH <sub>f</sub> /pH <sub>i</sub> em soluções contendo MOX em pH natural e ajustado com relação ao aumento da temperatura.....	71
Figura 32 – Carbono Orgânico Total para os ensaios de fotocatalise solar.....	72

Figura 33 – Comparativo da energia acumulada com o percentual de degradação de MOX em fotólise artificial e solar.....	74
Figura 34 – Carbono Orgânico Total para os ensaios de fotólise artificial .....	74
Figura 35 – Modelo de cinética de primeira ordem para todas as configurações experimentais empregadas: a) fotólise; b) fotocatalise.....	75
Figura 36 – Toxicidade aguda relativa ao grupo controle para as amostras A (antes) e D (depois) tratamento em reator CPC e HC (alta concentração) de MOX, em diferentes concentrações de exposição: a) L.sativa; b) A. cepa; IC50 - concentração de inibição 50 % .....	78
Figura 37 – Células meristemáticas de A. cepa expostas a soluções contendo MOX: a) divisão celular normal; b) e c) atraso cromossômico.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos reatores solares .....	27
Tabela 2 – Distribuição da radiação solar que atinge a atmosfera. ....	28
Tabela 3 – Características do antibiótico cloridrato de MOX utilizado. ....	36
Tabela 4 – Condições experimentais dos ensaios fotocátalise solar utilizando catalisador imobilizado.....	38
Tabela 5 – Condições experimentais dos ensaios de fotocátalise utilizando catalisador imobilizado e radiação artificial. ....	40
Tabela 6 – Condições experimentais dos ensaios de fotólise solar .....	40
Tabela 7 – Condições experimentais dos ensaios de fotólise artificial .....	41
Tabela 8 – Condições experimentais do ensaio de fotocátalise utilizando TiO <sub>2</sub> em pó .....	51
Tabela 9 – Parâmetros de processo dos ensaios de fotocátalise solar utilizando catalisador imobilizado.....	55
Tabela 10 – Parâmetros de processo dos ensaios de fotocátalise artificial utilizando catalisador imobilizado.....	61
Tabela 11 – Comparação de fotocátalise solar e artificial.....	62
Tabela 12 – Parâmetros de processo dos ensaios de fotólise solar.....	64
Tabela 13 – Comparativo entre fotólise e fotocátalise solar .....	73
Tabela 14 – Parâmetros de processo dos ensaios de fotólise artificial. ....	73
Tabela 15 – Constante de primeira ordem (k') e os coeficientes de determinação (R <sup>2</sup> ) para os ensaos de fotodegradação de MOX.....	76
Tabela 16 – Citotoxicidade e genotoxicidade relativas ao grupo controle (C) para amostras de MOX A (antes) e D (depois) do tratamento em reator CPC para diferentes concentrações de exposição.....	81

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- A – antes do tratamento
- BC – banda de condução
- BV – banda de valência
- C – concentração
- $C_0$  – concentração inicial
- $C_e$  – concentração de equilíbrio
- $C_{MOX}$  – concentração de moxifloxacino
- $C_{TiO_2}$  – concentração de dióxido de titânio
- COT – carbono orgânico total
- CPC – coletor parabólico composto
- CPE – contaminantes de preocupação emergente
- CR – crescimento radicular
- D – depois do tratamento
- ETA – estação de tratamento de água
- ETE – estações de tratamento de efluentes
- FAC – frequência de alterações cromossômicas
- FC – fotocatalise
- FCi – fotocatalise com catalisador imobilizado
- FCia – fotocatalise com catalisador imobilizado e luz artificial
- FCis – fotocatalise com catalisador imobilizado e luz solar
- FCp – fotocatalise com catalisador em pó
- FQ – fluorquinolonas
- FT – fotólise
- FTa – fotólise com luz artificial
- FTs – fotólise com luz solar
- HC – elevada concentração
- $IC_{50}$  – concentração inibitória média
- $k'$  – constante de reação de primeira ordem
- IM – índice mitótico
- $K_L$  – constante de interação MOX/ catalisador

MOX – moxifloxacino

p – nível de significância estatística

PCZ – ponto de carga zero

pH<sub>i</sub> – potencial hidrogeniônico inicial

pH<sub>f</sub> – potencial hidrogeniônico final

pK<sub>a</sub> – constante de dissociação ácida

q – quantidade de MOX adsorvida

q<sub>max</sub> – quantidade máxima adsorvida

Q<sub>UV, n</sub> – energia acumulada

T<sub>sol</sub> – temperatura da solução

Vis – visível

UV – ultravioleta

## RESUMO

Os Contaminantes de Preocupação Emergente (CPE) têm sido encontrados em efluentes, águas superficiais, águas de abastecimento e águas subterrâneas em diversas partes do mundo. Esse fato tem causado grande preocupação na área ambiental devido à falta de regulamentação e ao pouco conhecimento sobre seus impactos, tanto para o meio ambiente, quanto para a saúde pública. As tecnologias de tratamento de águas e efluentes convencionais não têm atingido a eficiência necessária para a remoção desses poluentes. Nesse contexto, surgem os processos fotomediados por radiação ultravioleta (UV), tais como a fotólise (FT) e a fotocatalise (FC), como alternativas para tratamento complementar. Esses processos podem ser realizados nos Coletores Parabólicos Compostos (CPC) que é o mais eficiente tipo de reator solar. Dessa forma, objetivou-se neste estudo verificar a eficiência desse sistema na degradação do moxifloxacino (MOX), que é classificado como um CPE, pois suas descargas no ambiente não são controladas e é pouco removido em sistemas de tratamento convencionais. Para tanto, soluções contendo MOX foram tratadas em reator CPC, via FT e FC, com o uso de radiação solar e artificial. Na FC empregou-se  $\text{TiO}_2$  como catalisador na forma suspensa (FCp) e imobilizada (FCi). Avaliou-se a influência das variáveis: radiação solar UV, concentração, estação do ano, pH, vazão e temperatura. Adicionalmente, para avaliar os produtos de transformação gerados na FC, foram testadas a citotoxicidade e a genotoxicidade das soluções bruta e tratada em *Allium cepa* e a toxicidade aguda em *A. cepa* e *Lactuca sativa*. Os resultados apontam a FT como principal processo oxidativo presente na degradação de MOX dentro do reator CPC, alcançando  $74,81 \pm 0,78$  % de degradação. A FCi apresentou resultado análogo,  $76,68 \pm 5,12$  % na sua melhor condição operacional. Na FCp predominaram processos de adsorção na superfície do catalisador. No entanto, não foi observada mineralização de MOX em ambos os processos. O pH foi um dos parâmetros mais importantes nos processos, pois determina a especiação do MOX e a sua interação com o meio. A maior intensidade de radiação incidente no reator durante o verão elevou o percentual de degradação do MOX, enquanto a temperatura não pareceu influenciar no processo. A concentração de MOX a ser tratada e a vazão precisam ser ajustadas de acordo com o reator. O uso da radiação artificial pode subsidiar os processos em dias nublados ou chuvosos, durante o inverno e a noite. Os subprodutos de MOX após o tratamento no reator solar CPC não mostraram citotoxicidade e genotoxicidade para *A. cepa* e toxicidade aguda para *L. sativa*. Os resultados, portanto, indicam que o uso do reator solar CPC pode ser eficiente na remoção de MOX em águas residuais e de águas de abastecimento.

Palavras-chave: moxifloxacino, fotólise, fotocatalise, Contaminantes de Preocupação Emergente, radiação ultravioleta.

## ABSTRACT

Contaminants of emerging concern (CPE) have been found in effluents, surface water, water supply and groundwater in many regions around the world. This fact has been caused great concern in the environmental area due to the lack of regulation and the little knowledge about their impacts on both the environment and public health. Conventional wastewater treatment technologies have not achieved the necessary efficiency to remove these pollutants. In this context, photomediated processes by ultraviolet (UV) radiation, such as photolysis (FT) and photocatalysis (FC), appear as an alternative for complementary treatment. Parabolic Compound Collectors (CPCs) are the most efficient type of solar reactors. Thus, the aim of this study was to verify the efficiency of this system for degradation of moxifloxacin (MOX), which is classified as a CPE because its discharges into the environment are not controlled, and it is poorly removed in conventional effluent treatment systems. Therefore, solutions containing MOX were evaluated in a CPC reactor, via FT and FC, using solar and artificial radiation. In FC, the use of TiO<sub>2</sub> as a catalyst in suspended (FCp) and immobilized (FCi) forms were evaluated. The influence of UV solar radiation, contaminant concentration, year's season, pH, flow rate and temperature were evaluated. Additionally, to evaluate the transformation products generated in the solar photocatalytic process D, cytotoxicity and genotoxicity of crude and treated solutions in *Allium cepa* and acute toxicity in *A. cepa* and *Lactuca sativa* were evaluated. The results indicate that FT is the main oxidative process for MOX degradation inside CPC reactor, with 75±1 % of degradation. In FCi obtained a similar result, 77±5% in its best operational condition. In FCp, the adsorption process on the catalyst surface there was predominated. However, no MOX mineralization was observed in both processes. pH is one of the most important parameters in the processes as it determines the speciation of the MOX and its interaction with the water. The greater intensity of radiation incident on the reactor during the summer increases the percentage of degradation while the temperature did not influence the process. The concentration of MOX to be treated and the flow rate need to be adjusted according to the reactor. The use of artificial radiation can support the processes on cloudy or rainy days, during winter and at night. The byproducts of MOX after CPC reactor solar treatment did not show cytotoxicity and genotoxicity in *A. cepa* and acute toxicity in *L. sativa*. The results, therefore, indicate that the use of the CPC solar reactor can be efficient in removing MOX from wastewater and water supply.

Keywords: moxifloxacin, photolysis, photocatalysis, Contaminants of Emerging Concern, Ultraviolet Radiation.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	12
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	12
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	12
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	13
<b>3.1 Contaminantes de Preocupação Emergente</b> .....	13
<b>3.2 Fluoroquinolonas – a classe de fármacos do Moxifloxacino</b> .....	15
<b>3.3 Processos convencionais de tratamento de água</b> .....	16
<b>3.4 Processos convencionais de tratamento de efluentes</b> .....	17
<b>3.5 Processos fotomediados</b> .....	18
3.5.1 Fotólise .....	18
3.5.2 Fotocatálise .....	19
<b>3.6 Avaliação de toxicidade</b> .....	21
<b>3.7 Reatores de degradação solar</b> .....	22
3.7.1 Reatores não concentradores .....	23
3.7.2 Reator tipo parabólico em calha .....	24
3.7.3 Reator tipo Coletor Parabólico Composto .....	25
<b>3.8 Parâmetros fundamentais em reatores solares</b> .....	28
3.8.1 Radiação solar .....	28
3.8.2 Concentração inicial do composto .....	29
3.8.3 Catalisador .....	29
3.8.4 pH .....	31
3.8.5 Temperatura .....	32
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	34
<b>4.1 Montagem do reator CPC</b> .....	34
<b>4.2 Preparação das soluções</b> .....	35
<b>4.3 Fotocatálise (FC)</b> .....	36
4.3.1 Ensaio de adsorção .....	36
4.3.2 FC utilizando catalisador em pó (FCp) .....	37
4.3.3 Fotocatálise utilizando catalisador imobilizado (FCi) .....	37
4.3.3.1 FCi com radiação solar .....	38
4.3.3.2 FCi com radiação artificial .....	39
<b>4.4 Fotólise (FT)</b> .....	40

4.4.1 FT com radiação solar (FTs) .....	40
4.4.2 FT com radiação artificial (FTa) .....	41
4.4.3 Estudo da influência do pH e da temperatura na degradação de MOX.....	41
<b>4.5 Determinações analíticas</b> .....	<b>42</b>
4.5.1 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT) .....	42
4.5.2 Espectroscopia molecular no UV/Vis .....	42
4.5.3 Percentual de degradação de MOX .....	43
4.5.4 Intensidade de radiação .....	43
4.5.5 pH.....	43
4.5.6 Temperatura .....	43
<b>4.6 Cálculo da constante de degradação</b> .....	<b>44</b>
<b>4.7 Ensaios de toxicidade</b> .....	<b>44</b>
4.7.1. Ensaio com <i>L. sativa</i> .....	45
4.7.2 Ensaio com <i>A. cepa</i> .....	46
4.7.3 Análises estatísticas.....	47
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>49</b>
<b>5.1 Fotocatálise (FC)</b> .....	<b>49</b>
5.1.1 Ensaios de adsorção .....	49
5.1.2 FC utilizando catalisador em pó (FCp) .....	51
5.1.3. Fotocatálise utilizando catalisador imobilizado (FCi).....	55
5.1.3.1 FCi sob radiação solar .....	55
5.1.3.2 FCi sob radiação artificial .....	60
<b>5.2 Fotólise</b> .....	<b>64</b>
5.2.1 Fotólise com UV solar.....	64
5.2.2 Fotólise com UV artificial.....	73
<b>5.3 Cinética de degradação</b> .....	<b>75</b>
<b>5.4 Ensaios de toxicidade</b> .....	<b>76</b>
5.4.1 Toxicidade aguda .....	77
5.4.2 Citotoxicidade e genotoxicidade .....	79
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>82</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>84</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a ocorrência de contaminantes de preocupação emergente (CPE) no ambiente aquático tem se tornado um problema mundial. CPE consistem numa vasta gama de produtos de origem antrópica, bem como de ocorrência natural. Estes incluem produtos farmacêuticos, de higiene pessoal, hormônios esteroides e produtos da indústria química; surfactantes e resíduos tensoativos, plastificantes e vários aditivos industriais (LUO et al., 2014; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016; YANG et al., 2017).

Os fatores mais preocupantes são que esses poluentes não possuem regulamentação específica. Sua ocorrência no ambiente aquático tem sido associada a vários efeitos negativos, incluindo a toxicidade a longo prazo, efeitos de desregulação endócrina e a resistência dos microrganismos aos antibióticos. Podendo ainda causar bioacumulação em ecossistemas aquáticos e terrestres (WILKINSON et al., 2017; YANG et al., 2017).

Os medicamentos pertencem a uma das classes de CPE mais estudadas em todo o mundo. Destaca-se o aumento da resistência bacteriana causado pela descarga de antibióticos nas águas, o que, além de um problema ambiental, se torna um problema de saúde pública (ANJALI; SHANTHAKUMAR, 2019; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

As fluoroquinolonas (FQ) são uma grande classe de antibióticos que podem promover resistência bacteriana e toxicidade. O moxifloxacino (MOX) é uma FQ de quarta geração, utilizada para tratamento de doenças respiratórias e de pele. Durante o consumo terapêutico humano, não é completamente metabolizado e é parcialmente (45%) excretado em sua forma ativa na rede pública (ORTIZ DE GARCÍA et al., 2013). Além disso, em termos de toxicidade, MOX causa efeito de inibição do crescimento sobre a alga *P. subcapitata* (VAN DOORSLAER et al., 2015a).

Em todo o mundo, antibióticos, anti-inflamatórios, produtos analgésicos e outros compostos farmacêuticos e seus metabólitos foram detectados em efluentes, em águas superficiais e águas subterrâneas (DE LA CRUZ et al., 2012; LUO et al., 2014). A remoção desses poluentes nas estações de tratamento de águas e efluentes convencionais não tem sido eficiente (DE LA CRUZ et al., 2012; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016). Portanto, se faz necessário a implantação de processos adicionais de tratamento de águas e efluentes para remoção de CPE (LI et al., 2019; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

Nesse contexto se enquadram os processos fotomediados, tais como a fotólise (FT) e a fotocatalise (FC), que fazem o uso da radiação ultravioleta (UV) para degradação de CPE. A FT utiliza apenas radiação UV, que é absorvida pelo poluente orgânico e pode causar degradação direta ou indireta, pela ocorrência de reações subsequentes. Esse processo pode ser realizado utilizando radiação solar, sendo portanto, uma tecnologia limpa que tem alcançado excelentes resultados (CHOWDHURY et al., 2020; LEYDY KATHERINE ARDILA et al., 2019; WAMMER et al., 2013; ZHANG et al., 2019).

A FC é caracterizada pela presença de um catalisador semiconductor, normalmente  $\text{TiO}_2$ , que é fotoativado pela radiação UV. Esse processo gera espécies químicas altamente reativas, normalmente o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que, com seu potencial de ataque não seletivo, é capaz de oxidar e mineralizar moléculas orgânicas, obtendo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018). Essa tecnologia demonstrou ser eficaz para tratamento de águas e efluentes contendo medicamentos (DAVIDIDOU et al., 2018; DE LA OBRA et al., 2017; FAGAN et al., 2016; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

Para a realização de processos fotomediados e uso da radiação solar em larga escala, é possível se utilizar reatores solares, como os Coletores Parabólicos Compostos (CPC). Esses reatores são uma boa alternativa tecnológica, pois a conformação destes faz com que haja captação de radiação solar direta e difusa, o que têm demonstrado eficiência ótica e quântica na degradação de CPE (CARBAJO et al., 2016; MALATO et al., 2016; MARTÍNEZ-COSTA; MALDONADO RUBIO; LEYVA-RAMOS, 2020; MOREIRA et al., 2018).

A primeira planta fotocatalítica em larga escala utilizando reatores CPC foi desenvolvida no Plataforma Solar de Almeria, na Espanha (CARBAJO et al., 2016). No Brasil, há alto nível de incidência solar, o que pode favorecer o uso desse tipo de reator. Além disso, há necessidade de investirmos em tecnologias de baixo custo e fácil operação para remoção dos CPE do ambiente, visto que se desconhece seus riscos e impactos ao meio ambiente e saúde pública (REICHERT et al., 2019).

Ainda, o Brasil trata 49,1 % dos esgotos sanitários (SNS, 2020), ou seja, muitas cidades não possuem tratamento de efluentes e o esgoto, que carrega diversos CPE, é despejado diretamente nos corpos d'água ou solo, agravando o problema.

Diante do exposto, avaliou-se a eficiência do uso de reator solar CPC, em escala piloto, para degradação de MOX, via FT e FC, com o uso de radiação solar e artificial. Ainda, na FC testaram-se o uso de catalisador imobilizado e na forma suspensa. A

influência das variáveis radiação solar, concentração de MOX, estação do ano, pH inicial, vazão e temperatura também foram verificadas. O intuito do trabalho foi verificar se o uso do reator é efetivo para degradação desse composto para que, posteriormente, seja possível aplicação em tratamento de águas em larga escala.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a eficiência de reator Coletor Parabólico Composto, em escala piloto, para degradação do contaminante de preocupação emergente moxifloxacino, via fotólise e fotocatalise solar e artificial.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar a influência das variáveis radiação solar, concentração de MOX, estação do ano, pH inicial, vazão e temperatura nos ensaios realizados;
- Avaliar a eficiência do processo utilizando catalisador  $\text{TiO}_2$  em pó e placa de  $\text{Ti/Ru}_{30\%}\text{Ti}_{70\%}\text{O}_2$  imobilizado;
- Avaliar o desempenho da radiação artificial nos ensaios de fotólise e fotocatalise;
- Analisar o efeito das amostras brutas e tratadas via fotocatalise solar utilizando catalisador imobilizado sobre a toxicidade aguda, a citotoxicidade e a genotoxicidade.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Contaminantes de Preocupação Emergente

Os contaminantes de preocupação emergente (CPE), também conhecidos como micropoluentes, são produtos de origem antrópica, bem como de ocorrência natural. Dentre eles há produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, hormônios esteroides, produtos da indústria química; surfactantes e resíduos tensoativos, plastificantes e vários aditivos industriais (LUO et al., 2014; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016; YANG et al., 2017).

Esse compostos têm sido detectados em águas superficiais e subterrâneas, águas de abastecimento, nos oceanos e em estações de tratamento de água e esgotos em todo o mundo (DE LA CRUZ et al., 2012; LUO et al., 2014; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016). Estão presentes em concentrações traço (ng/L – µg/L), o que dificulta sua detecção e análise e se torna um desafio sua remoção em estações de tratamento de águas (ETA) e esgotos (ETE) (LUO et al., 2014).

Starling, Amorim e Leão (2019) apontam a presença de CPE em diferentes matrizes no Brasil. Dados coletados indicaram que a cafeína, paracetamol, atenolol, ibuprofeno, cefalexina e bisfenol A ocorrem na faixa de microgramas por litro (µg/L) em riachos próximos a áreas urbanas. Disruptores endócrinos como 17 α-etinilestradiol e 17 p-estradiol foram detectados em águas superficiais.

Na cidade de Porto Alegre, a cafeína e o herbicida atrazina foram identificados em maior concentração nas águas superficiais. Porto Alegre foi a capital brasileira, dentre 22 analisadas por Montagner; Vidal e Acayaba (2017), que apresentou maior concentração média de cafeína nas águas de abastecimento. Estudos têm mostrado que a cafeína é altamente metabolizada pelo organismo e apenas 3% da quantidade ingerida é excretada na forma *in natura*. Dessa forma, é considerada um indicador da presença de outros CPE nas águas (MACHADO et al., 2016; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Desde o final dos anos 90 avançaram os estudos envolvendo esses poluentes, no entanto, o destino desses contaminantes/produtos de transformação no ambiente aquático não é completamente conhecido. A contaminação do meio ambiente, biota e gêneros alimentícios por resíduos e metabólitos dessas substâncias pode ser um risco para a saúde humana, que ainda não é completamente esclarecido (WILKINSON et al., 2017) mas a toxicidade já tem sido detectada (LI et al., 2019). Além disso, sua ocorrência no ambiente

aquático tem sido associada a vários efeitos negativos, incluindo a toxicidade a longo prazo, efeitos de desregulação endócrina e a resistência dos microrganismos aos antibióticos. Pode ainda causar bioacumulação em ecossistemas aquáticos e terrestres (LI et al., 2019; WILKINSON et al., 2017; YANG et al., 2017).

De um modo geral, os países têm buscado ampliar a regulamentação e monitoramento de alguns CPE. A Europa está mais avançada no que tange à qualidade dos corpos hídricos, enquanto nos Estados Unidos há regulamentação para a água destinada ao consumo humano. No Brasil, não há regulamentação para lançamento em corpos hídricos e, para água de abastecimento, a Portaria de Potabilidade nº 888/ 2021, do Ministério da Saúde regulamenta nutrientes, metais pesados, alguns pesticidas e plastificantes. No entanto, medicamentos, hormônios e produtos de higiene pessoal não são regulados.

Os fármacos pertencem a uma das classes de CPE mais estudada em todo o mundo (e a segunda mais estudada no Brasil). São considerados um dos mais importantes grupos, pois são constantemente lançados no ambiente em grandes quantidades, além de serem produzidos com a finalidade de apresentarem efeitos biológicos (ANJALI; SHANTHAKUMAR, 2019; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Muitos dos produtos e medicamentos usados geralmente contêm componentes químicos que podem não ser removidos em sistemas de esgotamento sanitário e em tratamento de efluente industriais e, eventualmente, entram no ambiente aquático como o composto original ou produtos de transformação. Dessa forma, se faz necessária a implantação de processos adicionais de tratamento de águas e efluentes para remoção de CPE (LI et al., 2019; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

Poucos subprodutos dos fármacos são estudados ou monitorados em relação ao produto de origem e existe uma necessidade de reforçar a investigação destes para melhoria da qualidade ambiental e saúde pública (WILKINSON et al., 2017).

Dentre os fármacos, as maiores preocupações atualmente são com aqueles de origem hormonal, dado seu potencial de interferência endócrina; os psicoterápicos, que agem diretamente no sistema nervoso central; e os antibióticos, pois sua presença em ETE pode contribuir para o desenvolvimento de bactérias mais resistentes. A geração de genes de resistência a antibióticos (WANG; ZHUAN, 2020), além de um problema ambiental, se torna um problema de saúde pública (ANJALI; SHANTHAKUMAR, 2019; FIORENTINO et al., 2018; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Mesmo doses baixas de antibióticos podem mostrar efeitos biológicos intensos. Em alguns casos, não

apenas o composto original é biologicamente ativo, mas também seus produtos de transformação metabolizados durante o consumo e por outros processos de degradação (MAJEWSKY et al., 2014).

Em relação especificamente aos antibióticos, as classes mais encontradas em efluentes em todo o mundo são os  $\beta$ -lactâmicos, fluoroquinolonas, macrolídeos, sulfonamidas e tetraciclina (ANJALI; SHANTHAKUMAR, 2019).

No Brasil, segundo estudo da Organização Mundial da Saúde (2018), o consumo médio diário de antibióticos é equivalente a 22,75 doses para cada mil habitantes. Sendo superior ao consumo dos países da Europa (17,9 doses diárias) e o maior na “Região das Américas”, o que pode agravar ainda mais a problemática da presença de antibióticos em águas. Dentre as classes de antibióticos mais consumidas no país estão os  $\beta$ -lactâmicos e penicilina (53,4%), macrolídeos (16,2%) e quinolonas (12,4%).

### **3.2 Fluoroquinolonas – a classe de fármacos do Moxifloxacino**

Os fármacos da classe das fluorquinolonas (FQ) surgiram na década de 80 com o acréscimo de um átomo de flúor na posição 6 do anel das quinolonas e são frequentemente utilizados na medicina veterinária e humana para tratamento de infecções causadas por organismos gram-negativos e gram-positivos (RODRIGUES-SILVA et al., 2014). No Brasil, as quinolonas, que incluem as FQ, são a terceira classe de antibióticos mais consumidos, correspondendo a 12,4% do consumo total de antibióticos (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2018).

Estudos apontam que processos convencionais de tratamento de águas e efluentes não são completamente eficientes na degradação das FQ e confirmam a onipresença desses poluentes em águas superficiais. Além disso, essa classe de poluentes pode promover resistência bacteriana e toxicidades fotomodificadas, o que torna importante a sua remoção em sistemas de tratamento (GE et al., 2015).

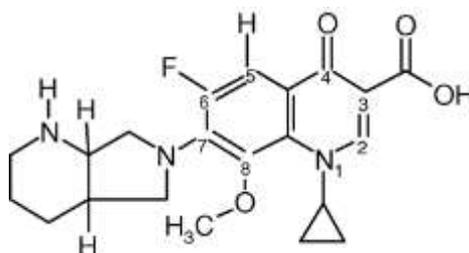
Dentre as FQ pode se destacar a ciprofloxacina, a levofloxacina, a ofloxacina, a norfloxacina e o moxifloxacino. O moxifloxacino (MOX) é uma FQ de quarta geração, que possui um espectro antibacteriano que atinge todos os principais patógenos do trato respiratório, além do tratamento de infecções intra-abdominais, entre outras, enfermidades envolvendo bactérias gram-positivas e gram-negativas (BARMAN BALFOUR; LAMB, 2000; HUBICKA et al., 2012; LEE et al., 2015). Sua estrutura molecular está apresentada na Figura 1 e tem em sua molécula a adição de um grupo "metóxi" na posição 8 do anel comum das quinolonas. Durante o consumo terapêutico

humano, não é completamente metabolizado e é parcialmente excretado (45 %) em sua forma ativa na rede pública (ORTIZ DE GARCÍA et al., 2013).

Com relação à detecção desse composto em matrizes aquosas pelo mundo, a concentração de MOX em águas superficiais chinesas foi de 7,2 a 14 ng/L e nas ETE de 17 a 72 ng/L. Essas concentrações foram inferiores às encontradas na Espanha, tanto em águas superficiais (205 ng/L) como em ETE (200-2500 ng/L) (ORTIZ DE GARCÍA et al., 2013; RODRIGUES-SILVA et al., 2014).

Além disso, na Espanha, estimou-se um consumo de MOX de 2.172,79 kg/ano via automedicação e a ocorrência de 905,81 kg/ano em ambientes aquáticos (ORTIZ DE GARCÍA et al., 2013).

Figura 1 – Estrutura molecular de MOX.



Fonte: LANGLOIS et al. (2005)

### 3.3 Processos convencionais de tratamento de água

O fornecimento de água tratada atende 83,7% dos brasileiros (SNS, 2020). Os padrões de potabilidade são regulados pela Portaria do Ministério da Saúde nº 888, de 4 de maio de 2021, que regulamenta o monitoramento de nutrientes, metais pesados, alguns pesticidas e plastificantes nas águas de abastecimento.

A estação de tratamento de água (ETA) convencional para abastecimento humano conta com tratamento físico-químico através das etapas de coagulação (mistura rápida), floculação (mistura lenta), decantação, filtração, desinfecção e fluoretação (METCALF; EDDY, 2013).

Yang e colaboradores (2017) resumiram as concentrações de afluentes e efluentes de alguns CPEs, em ETAs de diferentes países. Em geral, os sistemas convencionais de tratamento de água não são eficientes para remoção de CPE (< 30%). Especificamente, a remoção de antibióticos é menor do que 10 %.

### 3.4 Processos convencionais de tratamento de efluentes

No Brasil, em 2019, foram tratados 49,1 % dos esgotos sanitários (SNS, 2020), normalmente, em sistemas convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que, o país não conta com monitoramento de CPE nas ETE (REICHERT et al., 2019). Um sistema convencional conta com as etapas de tratamento preliminar (remoção de sólidos grosseiros), tratamento primário (remoção de parte dos sólidos suspensos e parte da matéria orgânica), tratamento secundário (remoção de matéria orgânica biodegradável – dissolvida e o restante dos sólidos suspensos) e tratamento terciário (remoção de nutrientes e organismos patogênicos). Usualmente, esses processos podem ocorrer em diversas combinações nos sistemas de tratamento e os constituintes presentes nos efluentes são removidos por operações unitárias físicas, químicas e biológicas (METCALF; EDDY, 2013).

Os processos físicos ocorrem pela dinâmica natural, sem alterar as propriedades químicas dos poluentes, sendo exemplos, o uso de desarenadores, de caixas de gordura e de filtros. Os tratamentos químicos utilizam agentes químicos que alteram a carga superficial dos poluentes, ocorrendo os processos de coagulação, floculação e sedimentação em decantadores. Os tratamentos biológicos utilizam sistemas aeróbios e anaeróbios, sendo o processo aeróbio de lodos ativados e os reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB) os mais comumente utilizados (METCALF; EDDY, 2013; YANG et al., 2017).

Normalmente, os sistemas convencionais não são projetados para remover CPE de águas residuais. Todavia, esses sistemas são capazes de reduzir sua quantidade, mas as eficiências de remoção são variáveis e dependem do tipo de tratamento, configurações operacionais e características dos efluentes (HILLER et al., 2019; LUO et al., 2014). Na saída do sistema, o efluente tratado pode conter produtos de transformação ou os CPE em sua forma química original. Ainda, existem situações em que há eficiências de remoção negativas, ou seja, são detectados CPE que não haviam sido detectados na entrada do sistema, pois os produtos de transformação retornam à forma original durante o tratamento (LUO et al., 2014).

Um estudo realizado na Espanha com 60 medicamentos em ambientes aquáticos aponta que a estimativa de remoção de MOX no tratamento primário de uma ETE é de apenas 0,27 % e aumenta para 1,8 % com tratamento secundário (ORTIZ DE GARCÍA et al., 2013). Portanto, se faz necessário a implantação de processos adicionais de tratamento de efluentes para remoção de MOX.

### 3.5 Processos fotomediados

Os processos fotomediados surgem como alternativa de tratamento avançado de efluentes e utilizam como precursor a radiação ultravioleta (UV), natural ou artificial (ARDILA et al., 2019). Dentre os processos fotomediados mais comuns, citam-se as combinações com ozônio ( $O_3/UV$  e  $O_3/H_2O_2/UV$ ), com peróxido de hidrogênio e íons de ferro ( $H_2O_2/UV$  e  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ), a fotólise (UV) e a fotocatalise (UV/catalisador).

#### 3.5.1 Fotólise

A fotólise (FT) é realizada utilizando apenas radiação UV, como a radiação solar, sendo, portanto, uma tecnologia limpa, que não utiliza outros produtos e, assim isenta de custos de compra e recuperação de reagentes. A FT pode ocorrer de forma direta, indireta ou autossensibilizada (ZHANG et al., 2019).

Na FT direta, as moléculas orgânicas absorvem fótons gerando espécies eletronicamente excitadas que podem transferir elétrons para aceptores presentes no meio, formando radicais livres. Essas espécies radicalares podem reagir com oxigênio molecular, gerando radicais peróxido, que tendem a se decompor naturalmente, formando intermediários parcialmente oxidados (ARDILA et al., 2019). Já a FT indireta pode ser iniciada por fotossensibilizadores naturais presentes no ambiente aquático, como ácidos húmicos e nitratos de origem natural e podem formar estados excitados com a radiação solar. Posteriormente, induzem a geração de várias espécies reativas de oxigênio, podendo aumentar a taxa de FT ou absorver a luz solar, inibindo-a (LI; NIU; WANG, 2011).

FQ podem também apresentar FT autossensibilizada via radical hidroxila e oxigênio singleto ( $^1O_2$ ). De acordo com o mecanismo geralmente aceito, a fotoexcitação gera um estado tripleto excitado ( $^3FQ^*$ ), eq. (1), que forma fotoprodutos ou reage com o oxigênio molecular, levando à formação de oxidantes como oxigênio singleto ( $^1O_2$ ), eq. (2) e o radical superóxido aniônico e o radical FQ catiônico, eq. (3) (GE et al., 2015; LASTRE-ACOSTA et al., 2019; ZHANG et al., 2019).



A degradação fotolítica de um composto é determinada principalmente pela estrutura molecular e sua absorção de radiação (LIAN et al., 2015). Muitos dos CPEs

possuem grupos cromóforos que são grupos funcionais com absorção característica na região do UV ou do visível. Essa característica torna os compostos propensos a absorverem radiação UV ou a reagirem com espécies fotossensibilizadoras capazes de induzir a fotodegradação dos compostos em matrizes aquosas (WAMMER et al., 2013).

Dessa forma, além da absorção da radiação, a FT também depende da estrutura e da concentração do composto alvo e da matriz em que ele se encontra. Em amostras de rios, lagos e efluentes, onde a elevada turbidez e cor dificultam a penetração da luz na solução, a fotodegradação pode não ocorrer ou sofrer perda da eficácia (RODRIGUES-SILVA et al., 2014).

A radiação UV é também aplicada para a desinfecção de águas e efluentes, pois apresenta alta eficiência de inativação de microrganismos patogênicos, baixa geração de subprodutos de desinfecção, demanda pouca área física e é de fácil operação e manutenção (LIAN et al., 2015).

Vários estudos apontaram a eficácia da FT, tanto via radiação solar, como com o uso de lâmpadas artificiais, na degradação de medicamentos (ARDILA et al., 2019; LIAN et al., 2015) e, especificamente, na remoção de FQ em águas (LASTRE-ACOSTA et al., 2019). Em geral, as FQ mostraram-se resistentes a alterações de temperatura ou hidrólise, mas são suscetíveis à luz UV-visível, o que pode favorecer a FT (GE et al., 2015; RODRIGUES-SILVA et al., 2014). Porém, utilizando apenas FT, nem sempre é possível observar a mineralização completa dos CPE e muitos autores analisam esse processo associado com outros, como os fotocatalíticos (DAVIDIDOU et al., 2018; HE et al., 2016; VELA et al., 2018).

### 3.5.2 Fotocatálise

A fotocatálise (FC) é um tipo de processo oxidativo avançado que é baseado na produção de oxidantes fortes que provocam a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (LOEB et al., 2019; MIKLOS et al., 2018).

Esse processo é caracterizado por utilizar um catalisador ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{GaP}$  etc.), normalmente um semicondutor, ativado por radiação UV/Vis (SILVA et al., 2018). O processo se inicia quando o catalisador recebe fótons provenientes de luz UV (artificial ou natural). Esses fótons excitam os elétrons ( $e^-$ ), que são movidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), se a energia do fóton for maior do que o *band gap*. Dessa forma, é gerada uma lacuna ( $h^+_{BV}$ ) na BV e um elétron na BC ( $e^-_{BC}$ ), formando o par elétron/lacuna ( $e^-_{BC} / h^+_{BV}$ ), eq. (4) (BYRNE;

SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018). O *band gap* é a região compreendida entre a BV e a BC e a energia dessa região é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo (RIBEIRO et al., 2017). Na Figura 2 se exemplifica o mecanismo de FC utilizando como catalisador o TiO<sub>2</sub>.



Na presença do oxigênio dissolvido na solução e o par  $e_{BC}^- / h_{BV}^+$  formado na superfície do catalisador, se torna possível iniciar um processo de oxidação das substâncias presentes em solução e três reações podem ocorrer (RIBEIRO et al., 2017):

- a) A matéria orgânica (MO) é diretamente oxidada via  $h_{BV}^+$ , formando um cátion, o qual reage rapidamente com o oxigênio, eq. (5):



- b) Água é oxidada por  $h_{BV}^+$  e essa reação gera radical hidroxila ( $\bullet OH$ ) e íons de hidrogênio ( $H^+$ ), eq. (6):



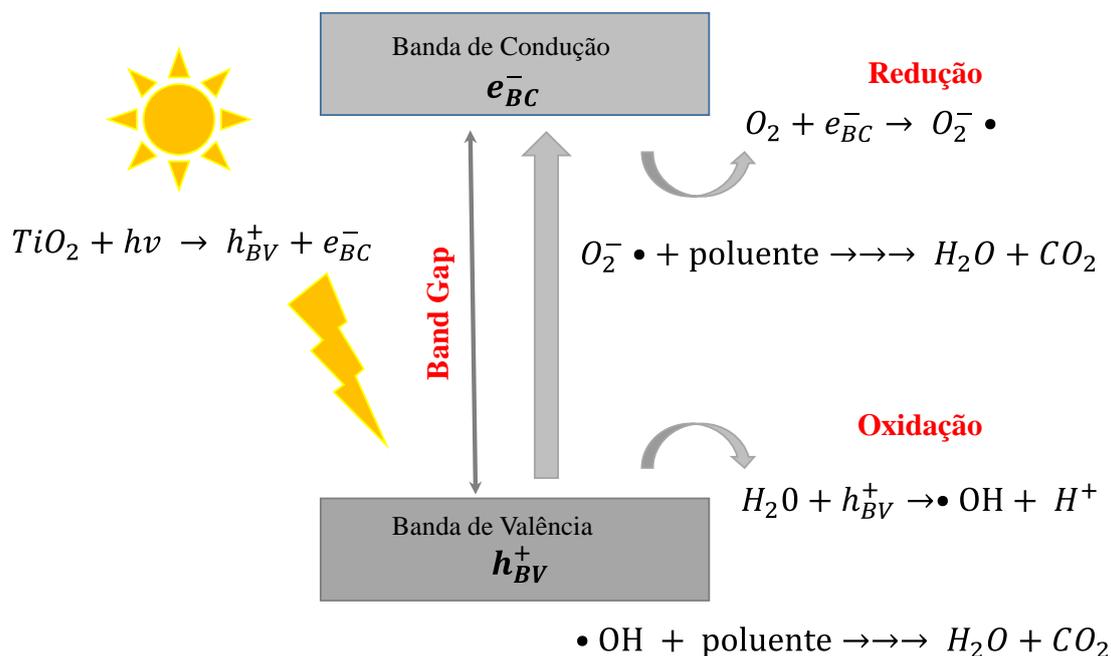
- c) O oxigênio é reduzido pelo  $e_{BC}^-$  para formar um radical superóxido ( $O_2^- \bullet$ ), eq. (7):



Tanto os radicais  $\bullet OH$  quanto os radicais  $O_2^- \bullet$ , reagem com um poluente orgânico levando-o à mineralização e formação de íons orgânicos. Entretanto, os  $\bullet OH$  são considerados os oxidantes dominantes (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018; LOEB et al., 2019).

O par  $e_{BC}^- / h_{BV}^+$  gerado é responsável pelas reações redox que ocorrem na superfície ou em maior parte do catalisador e, se essas reações não ocorrerem rapidamente, eles se neutralizam e ocorre um fenômeno conhecido como recombinação. A recombinação gera dissipação de energia e, portanto, resulta em redução da eficiência quântica (relação de fóton incidente para elétron convertido). A recombinação pode ser evitada ou reduzida pela adição de dopantes, adição de co-catalisadores, por acoplamento e também pelo controle da intensidade de radiação incidente (BORA; MEWADA, 2017).

Figura 2 – Mecanismo da fotocatalise



Fonte: Adaptado de Byrne; Subramanian; Pillai (2018).

Dentre as principais vantagens associadas ao uso da FC, podem ser citadas a reatividade não seletiva dos oxidantes gerados, a capacidade de mineralização completa dos compostos orgânicos, a redução da toxicidade das águas tratadas e a formação de produtos com maior biodegradabilidade (BABU et al., 2019; WANG; ZHUAN, 2020). Essa tecnologia demonstrou ser eficaz para tratamento de águas e efluentes contendo CPE (FAGAN et al., 2016), tais como medicamentos (DE LA OBRA et al., 2017; HE et al., 2016) e plastificantes (DAVIDIDOU et al., 2018), também removendo outros tipos de poluentes como hidrocarbonetos (BARNDÖK et al., 2016), corantes (CHEKIR et al., 2017) e microrganismos patogênicos (FAGAN et al., 2016). No entanto, em alguns casos, os produtos de degradação FC podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis dos que os compostos originais e se faz necessária a identificação dos produtos de transformação e a avaliação de seus efeitos biológicos (SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

### 3.6 Avaliação de toxicidade

A maioria dos estudos que aplica processos fotomediados dá enfoque para a mineralização dos CPE. No entanto, dependendo das condições operacionais, é possível gerar produtos intermediários de reação mais tóxicos que o composto original, mesmo quando o processo tenha atingido taxas de mineralização (LI et al., 2019). Nesse cenário,

um desafio dos tratamentos de efluentes é garantir a redução da toxicidade mesmo sem mineralização completa (ANJALI; SHANTHAKUMAR, 2019).

Dessa forma, muitas vezes, se faz necessário quantificar os impactos potenciais dos produtos de transformação gerados nos processos fotomediados utilizando ensaios de toxicidade. Porém, identificar e avaliar a toxicidade de cada produto de transformação não é prático nem viável, bem como é difícil estudar as interações das diferentes classes de tais produtos (SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

Normalmente, os ensaios de toxicidade são utilizados para avaliar toxicidade aguda, genotoxicidade e citotoxicidade de amostras antes e após os tratamentos fotomediados. Dessa forma, o resultado desses ensaios pode indicar se o processo implantado foi eficiente ou não (FERNÁNDEZ-PERALES et al., 2020; HEBERLE et al., 2019; KLAUCK et al., 2017; SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

Bioensaios utilizando *Allium cepa* e *Lactuca sativa* são eficientes, pois permitem a análise simples de diferentes parâmetros, proporcionando resultados de forma rápida, eficiente, fácil e de baixo custo (LEME; MARIN-MORALES, 2009; SILVEIRA et al., 2017). *A. cepa* é o modelo mais comumente aplicado para testes citogenotóxicos, enquanto *L. sativa*, já é amplamente utilizado em investigações fitotóxicas (SILVEIRA et al., 2017).

### **3.7 Reatores de degradação solar**

Os equipamentos de degradação solar têm muito em comum com os aquecedores solares, pois têm seguido projetos de coletor solar térmico convencional, como coletores em calha e os não concentradores (MALATO et al., 2016). Em geral, espera-se desses reatores: (i) que tenham baixo custo; (ii) façam o uso de radiação solar direta e difusa; (iii) não aqueçam a água; (iv) tenham elevada eficiência ótica e quântica em que, mesmo com baixa densidade de fótons, haja baixa recombinação de  $e^-_{BC} / h^+_{BV}$  e; (v) devem garantir resistência a fenômenos climáticos, inércia química e transmissão de UV no interior do reator (MALATO et al., 2016).

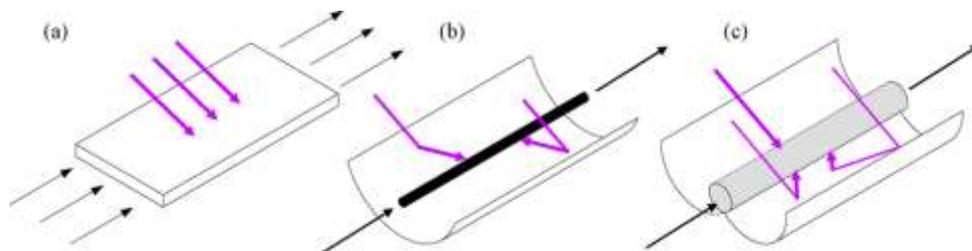
Dessa forma, os equipamentos de degradação solar devem ser montados com materiais inertes à degradação por luz solar, não reagindo com o catalisador ou os poluentes a serem tratados e seus subprodutos (MALATO et al., 2007).

Ainda, o fluxo no interior do reator deve ser controlado, pois uma distribuição não uniforme conduz a tempos de residência variáveis, resultando em redução de desempenho em comparação com uma situação de fluxo ideal (MALATO et al., 2009).

O processo em reator solar requer que a radiação UV atinja a solução a ser tratada. Nesse contexto, o quartzo é um excelente material, por possuir resistência química e térmica, porém seu elevado custo praticamente inviabiliza sua aplicação nesses reatores. Fluoropolímeros são uma boa escolha, devido à sua boa transmitância de UV e inércia química. Uma das suas maiores desvantagens é a baixa resistência a pressões elevadas, que necessitam elevação da espessura da parede do tubo, o que por sua vez irá reduzir a sua eficiência e aumentar o custo. O vidro comum, utilizado como superfície de proteção, não é satisfatório porque ele absorve parte da radiação UV que atinge sua superfície, devido ao seu teor de ferro. Vidro de borossilicato é o mais utilizado, pois tem boas propriedades transmissoras de energia solar com *cut-off* de cerca de 285 nm (BARNDÖK et al., 2016; GARCÍA-FERNÁNDEZ et al., 2015; HELALI et al., 2013).

Com relação aos materiais que concentram ou refletem a luz, o alumínio é o mais recomendado, devido ao baixo custo e elevada refletividade no espectro de UV solar (MALATO et al., 2009). Os reatores solares mais utilizados para aplicações de fotodegradação solar são os reatores não concentradores, reatores concentradores (reatores parabólicos em calha) e o coletor parabólico composto (CPC), Figura 3.

Figura 3 – Design de reatores de degradação solar: (a) não concentrador (placa plana); (b) concentrador (parabólico em calha); (c) coletor parabólico composto.



Legenda: → representam a radiação incidente; → apontam o fluxo da solução que transpassa os tubos.

Fonte: Malato et al.(2009)

### 3.7.1 Reatores não concentradores

Os reatores não concentradores também conhecidos como “*one-sun*”, não tem partes móveis nem sistemas de ajuste solar. Esses reatores usam a radiação direta e a difusa e como não há sistema concentrador, sua eficiência ótica é mais elevada que reatores parabólicos em forma de calha. Os custos de produção são mais baixos, porque seus componentes são mais simples, o que também significa uma manutenção fácil e de baixo custo (MALATO et al., 2007).

No entanto, sistemas não concentradores requerem áreas maiores que sistemas concentradores e por consequência, sistemas em grande escala devem ser concebidos para circulação do efluente (MALATO et al., 2007).

Um exemplo de um fotorreator não concentrador está apresentado na Figura 4, que é da Plataforma Solar de Almería (Espanha). Neste, a solução a ser tratada passa em bateladas pelo interior do reator retangular, que contém 21 degraus em alumínio, e é fechado com vidro borossilicato. A radiação solar incidente passa pelo vidro e faz a fotodegradação do composto de interesse.

Figura 4 – Reator solar não concentrador.



Fonte: Malato et al. (2016)

### 3.7.2 Reator tipo parabólico em calha

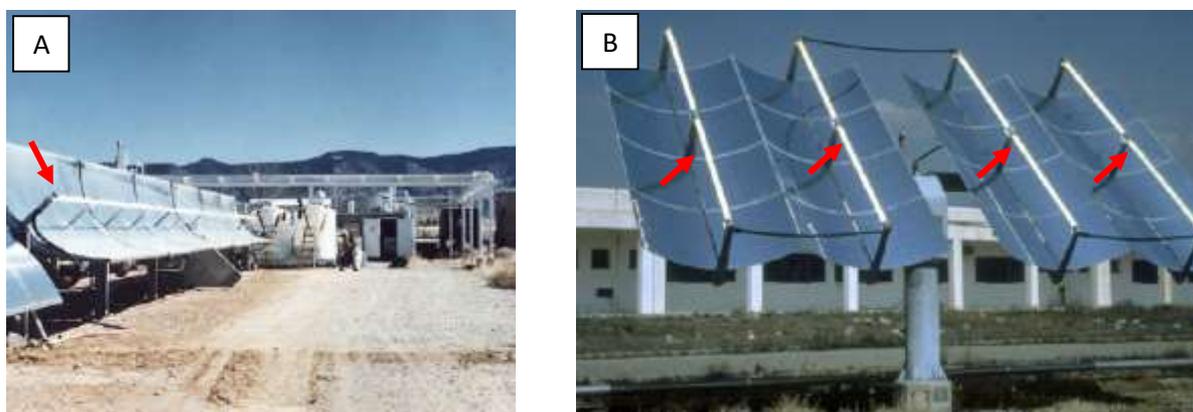
Os coletores parabólicos em calha (PTCs – Parabolic Trough Collectors), consistem em uma estrutura que suporta uma superfície parabólica reflexiva. Essa estrutura possui um ou dois motores controlados por um sistema de ajuste de um ou dois eixos, respectivamente. Assim, o plano de abertura do coletor pode ficar sempre perpendicular aos raios solares e toda a radiação que chega é refletida pela parábola e concentrada sobre o tubo reator, por onde circula o efluente a ser tratado, que é localizado na linha focal geométrica do coletor em calha (MALATO et al., 2009).

O primeiro reator desenvolvido foi no National Solar Thermal Test Facility, nos laboratórios Sandia, em Albuquerque, Novo México (Estados Unidos), em 1989 (Figura 5, a). O reator possui 6 calhas parabólicas alinhadas com um eixo simples de vidro

borosilicato e o coletor reúne a radiação solar incidente em uma concentração 50 vezes maior (MALATO et al., 2007).

Em 1990, foi desenvolvida pelo CIEMAT – Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Espanha), PSA – Plataforma Solar de Almería, a primeira planta fotoquímica em escala expandida da Europa (Figura 5, b). Essa planta utiliza 12 reatores PTC de dois eixos, cada um suportando quatro módulos de superfícies refletoras com seus respectivos tubos. A radiação solar incidente na superfície é refletida com uma concentração aproximadamente 10 vezes maior (MALATO et al., 2007).

Figura 5 – Reator parabólico em calha: a) com um eixo. b) com dois eixos



Legenda: → indicação dos tubos por onde solução transpassa.

Fonte: Malato et al. (2007)

Esses reatores fazem o uso eficiente da radiação solar direta. Como vantagem adicional, a energia térmica coletada da radiação concentrada pode simultaneamente ser usada para outras aplicações (MALATO et al., 2007).

### 3.7.3 Reator tipo Coletor Parabólico Composto

Os Coletores Parabólico Composto (CPC - Compound Parabolic Collector) são um tipo de coletor de baixa concentração utilizado em aplicações térmicas. Os CPC têm vantagens das tecnologias dos concentradores e dos não-concentradores: concentram radiação solar, mas conservam as propriedades dos coletores planos, sendo estáticos e coletando radiação difusa. Os CPC não possuem nenhuma desvantagem. Sugere-se ser a melhor opção para processos de fotodegradação baseados em radiação solar (AJONA; VIDAL, 2000).

Os CPC foram criados na década de 60, para serem utilizados como aquecedores solares, por serem capazes de coletar e redirecionar no receptor toda a radiação (direta e difusa) que chega dentro do coletor. A luz refletida pelas calhas de alumínio é distribuída ao redor do tubo de recepção, por onde passa a solução de tratamento, de forma que a maior parte deste seja iluminada (MALATO et al., 2016). A Figura 6 mostra um reator solar CPC onde há diversos tubos posicionados sobre as calhas refletoras.

Figura 6 – Reator Coletor Parabólico Composto.

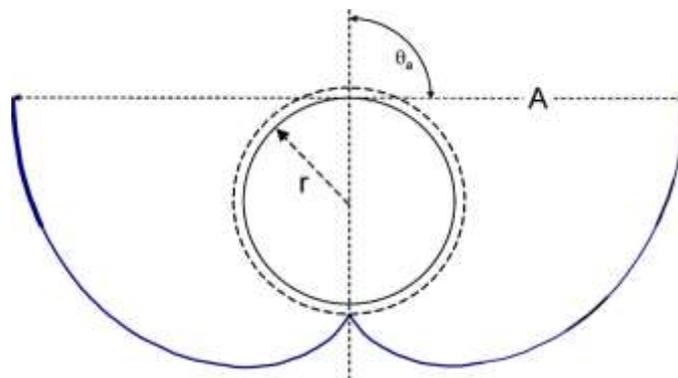


Fonte: Adaptado de Malato et al. (2009)

A posição do tubo receptor sobre a calha refletora está apresentado na Figura 7, através de representação esquemática. O semiângulo de aceitação ( $\theta_a$ ) do coletor, normalmente, está compreendido entre 60 e 90°. Um maior  $\theta_a$  permite que o receptor colete além da luz direta, uma grande parte da luz difusa, com a vantagem de diminuir os erros tanto da superfície reflexiva como do alinhamento do tubo receptor, o que se torna importante para redução do custo operacional. Quando ao semiângulo é de 90°, toda a radiação UV que chega na área do reator CPC (direta e difusa) pode ser direcionada para o tubo receptor (MALATO et al., 2009).

Em geral, as vantagens dos CPC são a ausência de vaporização de compostos voláteis e superaquecimento, captação de radiação solar direta e difusa, o baixo custo, a resistência a intempéries e a elevada eficiência ótica e quântica (MALATO et al., 2007).

Figura 7 – Representação esquemática do reator CPC com semiângulo de aceitação,  $\theta_a$ , de  $90^\circ$ ; largura da abertura do refletor, A, e; raio do tubo receptor, r.



Fonte: Malato et al.(2009)

Dessa forma, os reatores CPC em escala piloto têm obtido excelentes resultados na degradação de CPE, tais como medicamentos (CARBAJO et al., 2016; MARTÍNEZ-COSTA; MALDONADO RUBIO; LEYVA-RAMOS, 2020; MOREIRA et al., 2018), plastificantes (DAVIDIDOU et al., 2018), pesticidas (GAR ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2015; JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE et al., 2015) e patógenos (GARCÍA-FERNÁNDEZ et al., 2015). Resumidamente, os aspectos positivos e negativos de cada um dos três tipos de reatores estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Características dos reatores solares

Reator/ Aspectos	Coletor não concentrador	Coletor parabólico em calha (PTC)	Coletor Parabólico Composto (CPC)
	Alta eficiência ótica	Maior fluxo	Maior fluxo
Positivos	Baixo custo (não há superfície refletiva)	Melhor transferência de massa	Melhor transferência de massa (fluxo turbulento)
	Design simples	Menor área e volume de reator	Menor volume de reator
	Radiação solar direta e difusa		Radiação solar direta e difusa
	Não aquece		
Negativos	Grande volume de reator	Elevados custos (motores de rastreamento solar)	Custo moderado

Limitações de pressão	Somente luz solar direta	Moderada geração de calor
Baixa transferência de massa (fluxo laminar)	Perdas óticas e quânticas	Dificuldade de ampliação
Evaporação reativa (se aberto)	Superaquecimento	-
-	Baixa eficiência	-

Fonte: Adaptado de Spasiano et al. (2015)

### 3.8 Parâmetros fundamentais em reatores solares

Os processos de degradação utilizando radiação UV são influenciados por vários fatores, tais como, radiação solar, a concentração inicial do composto a ser degradado, catalisador, pH e temperatura.

#### 3.8.1 Radiação solar

A radiação solar é proveniente da energia eletromagnética do sol. As três faixas ao longo do espectro de radiação solar são ultravioleta, visível e infravermelho. Da luz que atinge a superfície da Terra, a infravermelha representa 49,4 %, a luz visível fornece 42,3 % e a ultravioleta representa 8,3 % da radiação solar total (FITCH; KATIE; CHRISTINE, 2014).

O sol é a principal fonte emissora natural de UV, correspondendo à fração da radiação que compõe o espectro eletromagnético que possui comprimento de onda menor que 400 nm (Tabela 2) e, divide-se em UV-A, UV-B e UV-C.

Tabela 2 – Distribuição da radiação solar que atinge a atmosfera.

Faixa de comprimento de onda (nm)	% do total da radiação solar
UV-C (<280)	0,5
UV-B (280-315)	1,5
UV-A (315-400)	6,3
Visível (400-700)	42,3
Infravermelho (>700)	49,4

Fonte: Adaptado de Environmental (2014).

O níveis de radiação UV observados na superfície dependem de fatores temporais, geográficos e meteorológicos, tais como hora do dia, estação do ano, latitude

geográfica, altitude, condições meteorológicas, presença de gases e aerossóis entre outros fatores (CORRÊA, 2015).

No Brasil, a maior parte do território está localizado em região tropical e subtropical, onde a disponibilidade de radiação solar é bastante elevada e as concentrações de ozônio estratosférico são naturalmente menores. Por essas razões, a incidência de UV alcança níveis extremos no verão e de médio a alto no inverno (CORRÊA, 2015). Dessa forma, o uso de radiação solar UV como uma tecnologia limpa é favorecida nos processos fotomediados.

### 3.8.2 Concentração inicial do composto

A concentração inicial ( $C_0$ ) do composto a ser degradado influencia diretamente na eficiência de processos fotomediados. A degradação fotocatalítica depende da adsorção dos contaminantes na superfície do catalisador, sendo que a velocidade de degradação varia proporcionalmente com o grau de recobrimento do semicondutor até uma concentração igual ou superior ao número de sítios superficiais (saturação). Ainda, vários autores sugerem que para elevadas concentrações iniciais de poluentes, a diminuição da taxa de degradação deve-se à competição do substrato e/ou dos produtos de oxidação por sítios ativos na superfície do catalisador irradiado, reduzindo sua atividade (MALATO et al., 2009; SUSHMA; KUMARI; SAROHA, 2018).

Além disso, soluções mais concentradas atenuam a passagem de luz no interior da solução, reduzindo a fotoativação do catalisador e a absorção do fóton durante a FT. Dessa forma, soluções com elevada quantidade inicial de poluentes orgânicos levam à redução da proporção de espécies oxidantes para as moléculas de substrato, reduzindo os rendimentos de degradação (DAVIDIDOU et al., 2018; SUSHMA; KUMARI; SAROHA, 2018).

### 3.8.3 Catalisador

Na FC a escolha do catalisador a ser utilizado é muito importante. Normalmente são utilizados como catalisadores semicondutores sólidos como dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), óxido de rutênio ( $RuO_2$ ), óxido de zinco ( $ZnO$ ), óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ), óxido de tungstênio ( $WO_3$ ), entre outros (AL-MAMUN et al., 2019).

$TiO_2$  é um dos catalisadores amplamente utilizados na FC, no entanto, a atividade fotocatalítica depende de cada tipo de composto a ser degradado e da matriz onde ele se encontra (AL-MAMUN et al., 2019; CARBAJO et al., 2016; SAGGIORO et al., 2015).

A sua ampla utilização é devido à baixa temperatura operacional, natureza biologicamente inerte, insolubilidade em água, facilidade de disponibilidade e fotoatividade, menor toxicidade, alta estabilidade química e por ser ambientalmente seguro (AL-MAMUN et al., 2019).

O  $\text{TiO}_2$  pode ser apresentado sob três formas cristalinas: rutilo, brookita e anatase. Rutilo é uma forma comum de  $\text{TiO}_2$ , sendo estável em altas temperaturas e possuindo menor poder catalítico. A fase de brookita é rara, instável, incomum e não possui potencial catalítico. A fase anatase é estável em baixas temperaturas e é a forma mais fotoativa (com *band gap* de 3,2 eV), sendo mais eficiente em atividades fotocatalíticas (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018).

Existem diversas preparações de  $\text{TiO}_2$  que possuem essas fases em diferentes proporções. O  $\text{TiO}_2$  Evonik P25 (anteriormente Degussa P25), é o catalisador padrão de atividade fotocatalítica, sendo frequentemente utilizado. É composto por uma mistura das fases anatase (80%) e rutilo (20%) (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018).

Devido ao seu elevado *band gap*,  $\text{TiO}_2$  pode utilizar somente radiação solar UV (< 300 nm) para sua fotoativação. Essa radiação corresponde à faixa de 3-5 % da radiação incidente na superfície terrestre, enquanto a luz visível representa aproximadamente 42 % da luz solar. Dessa forma, é interessante se encontrar maneiras de estender a faixa de comprimento de onda de absorvância do  $\text{TiO}_2$  para a região visível, sem diminuir sua atividade fotocatalítica (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018; DEWIL et al., 2017). No entanto, as limitações principais do  $\text{TiO}_2$  como vias para melhorar o desempenho do catalisador são sua absorção limitada e a alta taxa de recombinação do par elétron-lacuna gerado. Muitas melhorias já foram obtidas, vários estudos têm se dedicado a melhorar a eficiência fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  e já tem obtido êxito aplicando diferentes estratégias, como dopagem com elementos metálicos ou não metálicos e modificação da superfície de  $\text{TiO}_2$  com metais nobres ou outros semicondutores (DEWIL et al., 2017; LOEB et al., 2019).

O  $\text{RuO}_2$  utilizado juntamente com o  $\text{TiO}_2$  pode estreitar o *band gap* de  $\text{TiO}_2$  e, em seguida, deslocar o comprimento de onda de absorção máximo para a região de comprimento de onda longo e melhorar a absorção da luz visível.  $\text{RuO}_2$  tem sido amplamente utilizado como materiais de eletrodo e materiais para catálise eletroquímica (WANG et al., 2016).

Dentre as formas de uso, o catalisador pode ser utilizado de forma suspensa (em pó) ou imobilizada. Normalmente, o uso do catalisador em suspensão resulta em maior

eficiência de degradação do que o mesmo de forma imobilizada (MIRANDA-GARCÍA et al., 2011). Isso acontece devido ao transporte de massa ser mais efetivo na forma suspensa por se tratar de uma reação de superfície. Por outro lado, quando a quantidade de catalisador em pó usada é muito alta, a turbidez da solução pode reduzir a penetração de luz no reator ou apresentar um forte efeito de dispersão de luz devido às partículas suspensas (FAGAN et al., 2016; SAGGIORO et al., 2015). Dessa forma, se faz necessário que o catalisador seja mantido em suspensão e que, ao final do processo haja recuperação do catalisador via filtração ou centrifugação, aumentando os custos e a complexidade do sistema de tratamento (FAGAN et al., 2016).

Quando imobilizado sobre substratos, elimina-se a necessidade de separação por filtração. A eficiência dos sistemas imobilizados, no entanto, pode ser limitada pela reduzida área de superfície de catalisador por volume de água tratada e maiores taxas de espalhamento de fótons (LOEB et al., 2019).

Além da escolha do tipo de catalisador, a dosagem também precisa ser otimizada. O aumento na dosagem do catalisador fornece mais sítios ativos e área de superfície para os compostos reagirem, bem como auxilia na geração de radicais livres, resultando em maior oxidação de poluentes orgânicos. No entanto, doses muito elevadas podem reduzir o desempenho do catalisador pela agregação de partículas que diminuem os sítios ativos. Portanto, para reduzir o custo do processo, a dosagem do catalisador precisa ser otimizada, dependendo da concentração de poluentes a ser tratado (SUSHMA; KUMARI; SAROHA, 2018).

#### 3.8.4 pH

O pH de uma solução é uma importante variável que pode afetar tanto o processo de FT (CHOWDHURY et al., 2020), quanto o de FC (SPASIANO et al., 2015).

Na FT, o pH da solução e a constante de dissociação ácida ( $pK_a$ ) do composto estudado podem fazer com que haja mudanças na eficiência quântica, especialmente para compostos com capacidade hidrolítica (CHOWDHURY et al., 2020).

Na FC, o pH afeta na formação de radicais livres, na formação de compostos intermediários e nos caminhos de transformação (SUSHMA; KUMARI; SAROHA, 2018). Ele influencia as propriedades de carga superficial do catalisador e, portanto, o comportamento de adsorção dos compostos na superfície do catalisador (CHEKIR et al., 2017).

Dessa forma, a interação carga do catalisador – carga de composto pode ser um fator determinante. É importante considerar o pH em que a superfície do catalisador se encontra descarregada, o ponto de carga zero (PCZ) ou ponto isoelétrico. Abaixo do PCZ, a superfície do catalisador é positivamente carregada, fazendo interações com poluentes/oxidantes aniônicos. De forma inversa, acima do PCZ, a superfície é carregada negativamente, promovendo as interações com agente catiônicos. Portanto, os fenômenos de adsorção podem ser favorecidos se a superfície do catalisador tiver carga oposta a dos compostos no pH utilizado (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). Trabalhar dentro da faixa de pH de atração eletrostática catalisador-composto é recomendado devido a questões econômicas e de redução de tempo de processo (MALATO et al., 2016).

Tanto na FT, quanto a na FC, o estado de protonação do composto a ser degradado é um fator importante a ser considerado, pois a especiação do composto (catiônico, aniônico e zwitteriônico) é determinada pelo pH da solução e dita suas características de absorção de luz, podendo afetar a cinética e os caminhos de sua transformação fotoquímica (CHALLIS et al., 2014; ZHANG et al., 2019). Ainda, durante a fotodegradação, os diferentes estados de protonação reagem de forma diferente com os radicais livres presentes na solução (GE et al., 2015).

Várias pesquisas têm investigado a influência do pH na fotodegradação de diversos produtos farmacêuticos (CHOWDHURY et al., 2020), tais como, fluoroquinolonas (ZHANG et al., 2019) e sulfonamidas (CHALLIS et al., 2013). Entretanto, Challis e colaboradores (2014), avaliaram que 22 % da literatura não considera o pH da solução de trabalho no processo de fotodegradação. Dessa forma, esses resultados podem não servir como comparativo para outros estudos, visto que, se desconhece o estado de ionização do composto a ser degradado.

### 3.8.5 Temperatura

A temperatura é um parâmetro que pode influenciar no desempenho de processos fotomediados. Nos reatores solares ela é normalmente mais elevada do que a temperatura ambiente devido à incidência da luz ultravioleta na superfície do reator e bombeamento da água que podem aquecer as soluções de trabalho (CABRERA REINA et al., 2020).

Em processos solares, esse parâmetro tem relação com a intensidade de radiação, que por sua vez, é altamente influenciada pela localização da planta de tratamento (CABRERA REINA et al., 2020). Por exemplo, Cabrera Reina e colaboradores (2020)

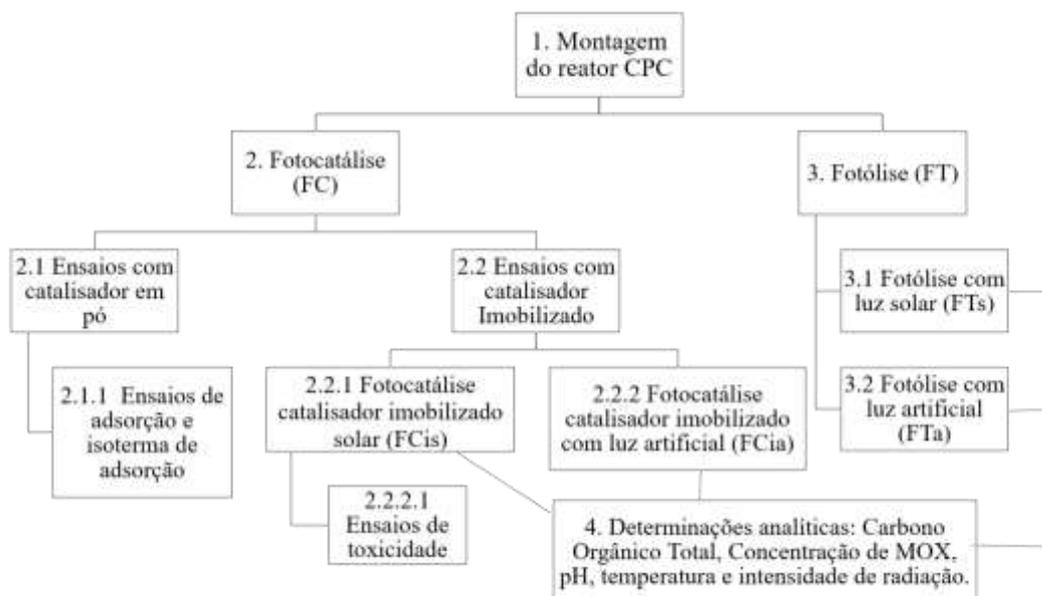
obtiveram maiores taxas de degradação de CPE em cidade com elevadas temperaturas e alta intensidade de radiação solar UV- A.

Reatores solares não requerem aquecimento e operam em temperatura ambiente (MALATO et al., 2016). Um aumento na temperatura pode ser prejudicial para o processo de FC por duas razões principais: i) promove a recombinação de elétrons e das lacunas fotogeradas e; ii) promove a dessorção dos reagentes adsorvidos. Na FC, a ativação do catalisador não depende da temperatura (energia de ativação térmica) mas sim, da radiação incidente (fotoativação). No entanto, é importante se considerar a temperatura pois ela representa fornecimento de energia o que pode facilitar a ocorrência das reações de degradação. Também, a adsorção na superfície do catalisador depende da temperatura e necessita ser controlada (BORA; MEWADA, 2017).

## 4 METODOLOGIA

O trabalho iniciou-se pela montagem de um reator do tipo CPC, de acordo com especificações de Malato e colaboradores (2009). Posteriormente, soluções sintéticas contendo o antibiótico MOX foram testadas em ensaios de degradação via FT e FC utilizando radiação solar e artificial. A FC foi realizada utilizando catalisador em pó (FCp) e imobilizado (FCi). Para FCi foram realizados ensaios de adsorção e isoterma de adsorção. Em FCi, em ensaio com elevada eficiência, foram realizados ensaios de toxicidade nas soluções antes e após o tratamento no reator. As etapas metodológicas do trabalho estão apresentadas na Figura 8.

Figura 8 – Etapas metodológicas executadas no trabalho.

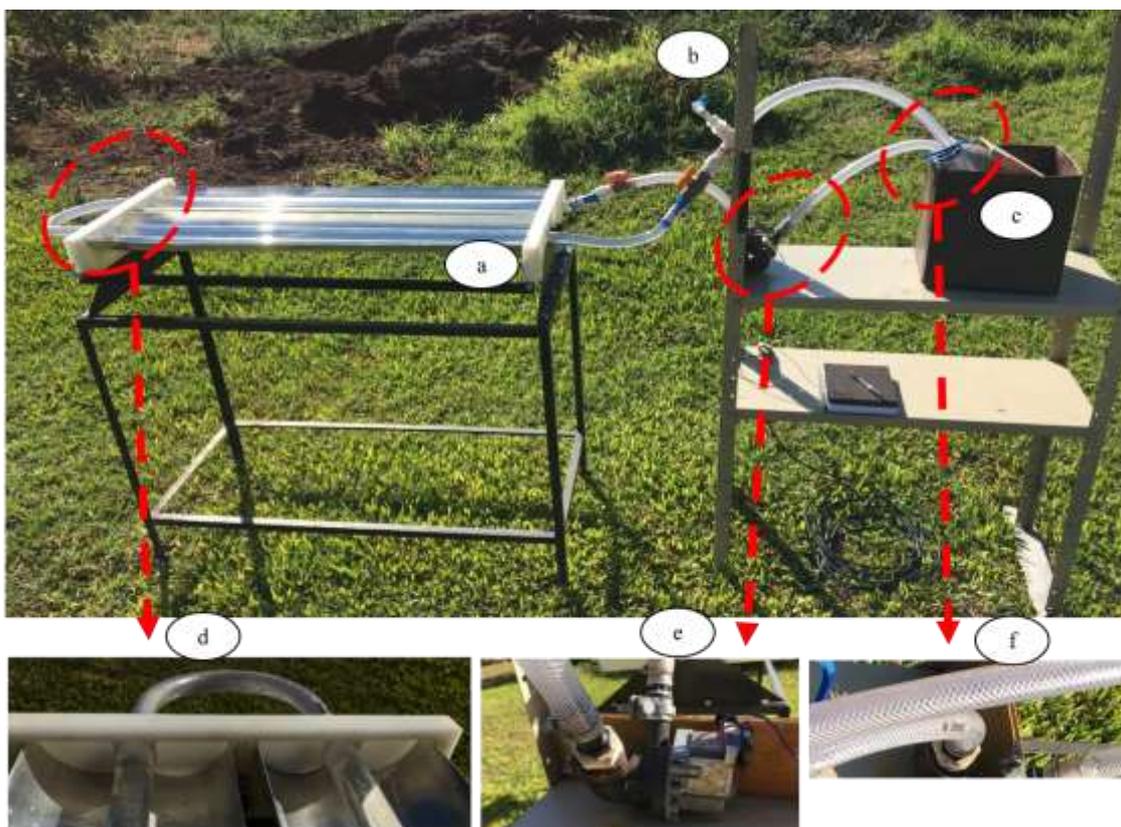


### 4.1 Montagem do reator CPC

O reator foi montado e instalado na cidade de Bento Gonçalves, na Serra Gaúcha, com altitude de 610 m, com coordenadas: latitude 29°7'53" S e longitude 51°29'26" O. O reator conta com 2 tubos de vidro borossilicato com 26 mm de diâmetro interno, 1 m de comprimento e 1,06 L de volume cada. Esses tubos foram posicionados sobre uma superfície refletora, composta por 4 chapas de alumínio polido com espessura de 0,8 mm, 1 m de comprimento e 0,1 m de largura. O sistema operou em bateladas de 4 L e foi utilizada uma eletrobomba centrífuga de 34 W, para recirculação da solução de trabalho.

Na Figura 9 está apresentada a visão geral do reator CPC (9a) com destaque para o ponto de coleta de amostras (9b) reservatório utilizado (9c), detalhamento de tubos e calhas (9d), da bomba (9e) e das canalizações (9f).

Figura 9 – Visão geral do reator: a) reator CPC; b) local de coleta das amostras; c) reservatório da solução testada; d) Detalhamento de tubos de vidro e calhas de alumínio; e) Detalhamento da bomba; f) Detalhamento das canalizações.



#### 4.2 Preparação das soluções

O antibiótico cloridrato de MOX (Tabela 3) com 99,8% de pureza foi adquirido em uma farmácia na cidade de Porto Alegre, RS.

As soluções de trabalho foram preparadas diluindo MOX em água destilada até obter a concentração desejada. A água destilada apresentou condutividade de  $2,2 \mu\text{S}/\text{cm}$  e pH médio  $6,0 \pm 0,5$  em  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Hidróxido de sódio  $0,1 \text{ M}$  (NaOH, 98 %, Dinâmica) foi utilizado para ajuste de pH das soluções, caso necessário. As soluções de trabalho, para cada condição, foram preparadas no dia anterior ao ensaio.

Tabela 3 – Características do antibiótico cloridrato de MOX utilizado.

<b>Características</b>	
Fórmula molecular	$C_{21}H_{23}FN_3O_4$
Massa molecular	400.438 g/mol
$pK_a$ (maiores)	9,6 e 6,4
Log $K_{ow}$	2,35
Solubilidade	1146 mg/L, em água, 25 °C

Log  $K_{ow}$ : coeficiente de partição octanol/água;  $pK_a$ : constante de dissociação ácido/base

Fonte: Anjali; Shanthakumar, (2019); Chemicalize, (2020)

### 4.3 Fotocatálise (FC)

No reator CPC foram realizados os ensaios de FC utilizando o catalisador  $TiO_2$  na forma suspensa (FCp) e o catalisador  $Ru_{30\%}Ti_{70\%}O_2$  imobilizado em Ti (FCi). Na forma suspensa os ensaios foram ajustados por ensaios de adsorção.

#### 4.3.1 Ensaios de adsorção

Com o intuito de se obter as melhores condições no processo de FCp, foi estudada a melhor concentração de catalisador ( $C_{TiO_2}$ ) com relação à redução da concentração de MOX ( $C_{MOX}$ ) e buscou-se conhecer o limite de adsorção, para posterior modelagem da cinética de adsorção.

Inicialmente, testaram-se as  $C_{TiO_2}$  0,25 g/L; 0,5 g/L; 1 g/L; 3 g/L e 5 g/L, nas soluções contendo 50 mg/L de MOX (VAN DOORSLAER et al., 2012). Todas as soluções tiveram o pH ajustado para 7. As soluções foram mantidas a 25 °C e agitadas em *shaker*, Cientec, CT -7.1 (200 rpm) por 30 min. Posteriormente foram filtradas em filtros com poros de 0,45  $\mu m$  e analisadas as  $C_{MOX}$  em UV/Vis.

Com a melhor concentração de catalisador obtida, estudou-se a  $C_0$ , testando-se 50, 100 e 150 mg/L, pH= 7, agitadas em *shaker* (200 rpm) por 30 min e após foram filtradas (0,45  $\mu m$ ) e analisadas em UV/Vis.

Por fim, fez-se o estudo de limite de adsorção e testaram-se isoladamente as  $C_{MOX}$ , 25 e 75 mg/L, em pH 7, em duplicata. As soluções foram adicionadas a 13 tubos de ensaio de 6 ml com 5 g/L de  $TiO_2$ . As amostras foram mantidas a 25 °C e agitadas a 200 rpm em *shaker*. Foram retiradas alíquotas em: 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 min e, imediatamente, filtradas e analisadas em espectrofotômetro.

Para obtenção da quantidade de MOX adsorvida, q, em mg/g, utilizou-se a eq. (8) (NASCIMENTO et al., 2014):

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (8)$$

Onde,  $C_0$ = Concentração inicial de MOX (mg/L),  $C_e$ = concentração de MOX no equilíbrio (mg/L),  $V$ = volume de solução (L) e  $m$  = massa de catalisador (g).

A equação (9) representa a isoterma de Langmuir linearizada (NASCIMENTO et al., 2014):

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (9)$$

Onde,  $q_{max}$ = capacidade máxima de adsorção (mg/g) e  $K_L$ = constante de interação MOX/catalisador (L/mg). Plotou-se o gráfico  $C_e / q$  versus  $C_e$  com inclinação  $1/q_{max}$ , intercepção  $1/K_L q_{max}$  e determinaram-se os dois parâmetros  $K_L$  e  $q_{max}$ .

#### 4.3.2 FC utilizando catalisador em pó (FCp)

Na FC utilizando catalisador na forma suspensa, adicionou-se à solução de MOX,  $TiO_2$  em pó (Evonik P25, 80 % anatase e 20 % rutilo) com área superficial  $55 \pm 15$  m<sup>2</sup>/g e diâmetro médio dos poros de 30 nm.

O ensaio FCp foi realizado no período do verão, sob radiação solar, utilizando 5 g/L de  $TiO_2$ ,  $C_0 = 25$  mg/L de MOX, durante 300 min, sendo que os 120 min iniciais de ensaio foram realizados sem incidência de radiação, para a observação da adsorção de MOX na superfície do catalisador. A cada 30 min, foram retiradas alíquotas e as amostras foram filtradas em filtro com poros de 0,45 µm e diâmetro 30 mm e a concentração de MOX remanescente foi analisada em espectrofotômetro UV/Vis no comprimento de onda característico do composto.

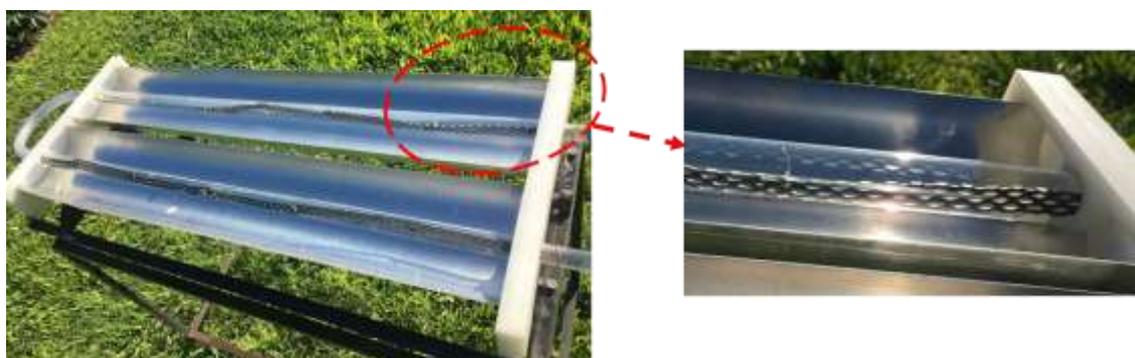
#### 4.3.3 Fotocatálise utilizando catalisador imobilizado (FCi)

Na FC com o uso do catalisador de forma imobilizada, a placa de foi cortada com 1 cm de largura e unida por linhas de silicone até formar 1,1 m de comprimento. Essa placa foi introduzida no interior de cada um dos tubos de vidro do reator (

Figura 10). A área superficial geométrica total da placa imobilizada é de 220 cm<sup>2</sup>.

A FC com catalisador imobilizado (FCi) foi realizada utilizando radiação solar (FCis) e radiação artificial (FCia).

Figura 10 – Reator solar CPC com detalhamento do interior do tubo de vidro com a placa  $\text{Ti/Ru}_{30\%}\text{Ti}_{70\%}\text{O}_2$ .



Fonte: Autora (2020).

#### 4.3.3.1 FCi com radiação solar

A FCis foi realizada testando-se 6 condições experimentais nomeadas de FCis A até FCis F. Compararam-se as estações do ano (outono, inverno e verão), a vazão (15 L/min e 5 L/min),  $C_0$  (75 mg/L e 5 mg/L) e o  $\text{pH}_i$  (natural e ajustado), conforme as especificações mostradas na

Tabela 4.

Nas condições de FCis A até FCis D, os testes foram realizados no pH natural das soluções contendo MOX. Já nas soluções FCis E, o  $\text{pH}_i$  foi ajustado para a faixa da neutralidade. Em FCis F o  $\text{pH}_i$  foi ajustado para 6,3 considerando as forças iônicas de atração entre o catalisador imobilizado e o MOX.

Tabela 4 – Condições experimentais dos ensaios fotocatalise solar utilizando catalisador imobilizado.

Ensaio	$C_0$ (mg/L)	Vazão (L/min)	Estação do ano	$\text{pH}_i$
<b>FCis A</b>	75	15	Inverno	5,1
<b>FCis B</b>	75	15	Verão	5,06±0,1
<b>FCis C</b>	75	5	Verão	5,07±0,08
<b>FCis D</b>	5	5	Outono	5,45±0,2
<b>FCis E*</b>	5	5	Inverno	6,78±0,39**
<b>FCis F*</b>	5	5	Verão	6,3***

\*  $T_{\text{sol}}$  controlada em  $25\pm 1$  °C; \*\* pH ajustado na faixa de neutralidade; \*\*\* pH ajustado em 6,3.

Além disso, com o intuito de avaliar a influência da temperatura na degradação de MOX, os ensaios FCis E e FCis F foram realizados com temperatura da solução controlada em  $25\pm 1$  °C.

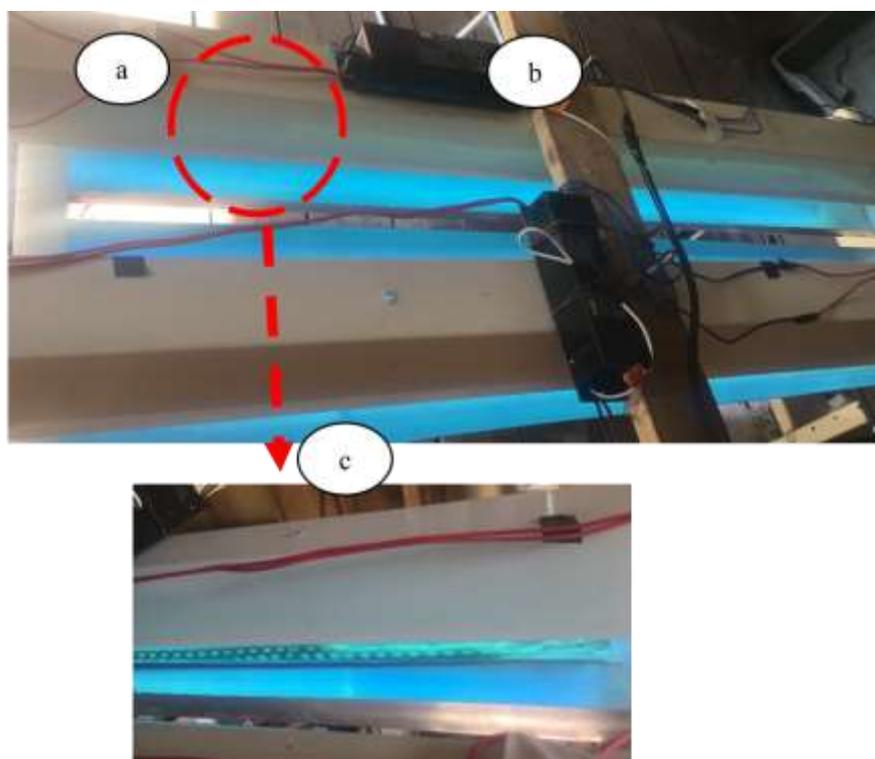
Todos os ensaios foram realizados durante 360 min e a cada intervalo de uma hora foi medida a intensidade de radiação incidente sobre a superfície do reator e alíquotas de 30 ml foram retiradas para avaliação da concentração de MOX e COT, temperatura e pH.

#### 4.3.3.2 FCi com radiação artificial

A FC com catalisador imobilizado e radiação artificial (FCia) foi realizada utilizando duas lâmpadas UV-A (Philips®, G13) com potência de 60 W e pico máximo de emissão de 400 nm. Cada lâmpada com 1,2 m de comprimento e 39 mm de diâmetro foi instalada no interior de uma calha de alumínio que foi posicionada sobre o tubo de vidro, a uma distância de 1 mm (Figura 11). Com a utilização das lâmpadas, a intensidade média de radiação incidente sobre os tubos de vidro é de 30 W/m<sup>2</sup>.

Na FCia foram testadas 4 condições experimentais, nomeadas de FCia A até FCia D, e avaliou-se a vazão (15 L/min e 5 L/min), C<sub>o</sub> (75 mg/L e 5 mg/L) e o pH<sub>i</sub> (natural e ajustado), conforme as especificações da Tabela 5.

Figura 11 – Vista superior do reator CPC com o uso de irradiação artificial: a) calha da lâmpada UV-A; b) reator da lâmpada; c) detalhamento do tubo de vidro sob irradiação



Dos ensaios FCia, A-C foram realizados durante 360 min, utilizando a solução em pH natural. Em FCia D o pH<sub>i</sub> foi ajustado em 6,3 e os ensaios foram realizados com temperatura controlada em 25±1 °C e em maior período de tempo, 540 min. Alíquotas de 30 ml foram retiradas em intervalo de uma hora para avaliação do pH, C<sub>MOX</sub> e COT.

Tabela 5 – Condições experimentais dos ensaios de fotocatalise utilizando catalisador imobilizado e radiação artificial.

Ensaio	C <sub>0</sub> (mg/L)	Vazão (L/min)	pH <sub>i</sub>
FCia A	75	15	5,09±0,3
FCia B	75	5	5,18±0,14
FCia C	5	5	5,38±0,11
FCia D*	5	5	6,29±0,01

\*Ajuste de pH da solução; T controlada (25±1 °C) e + 3 h de ensaio.

#### 4.4 Fotólise (FT)

Os experimentos de FT foram realizados com radiação solar (FTs) e com lâmpada artificial (FTa).

##### 4.4.1 FT com radiação solar (FTs)

Nos experimentos de FTs foram testadas 7 condições experimentais, FTs A até FTs G. Da mesma forma que a FCis, comparou-se a vazão (5 L/min e 15 L/min), a estação do ano (primavera, verão, outono e inverno), C<sub>0</sub> (5 mg/L e 75 mg/L e o pH<sub>i</sub> (natural e ajustado), conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições experimentais dos ensaios de fotólise solar

Ensaio	C <sub>0</sub> (mg/L)	Vazão (L/min)	Estação do ano	pH <sub>i</sub>
FTs A	5	5	Verão	6,36±0,05
FTs B	75	15	Inverno	5,55±0,15
FTs C*	5	5	Primavera	7±0,15**
FTs D	5	5	Outono	6,0±0,14
FTs E	5	5	Inverno	6,83±0,01***
FTs F	5	5	Verão	6,23±0,1
FTs G*	5	5	Verão	6,92±0,23***

\*temperatura da solução controlada em 25±1 °C; \*\*pH solução ajustado em 10; \*\*\* pH solução ajustado em 7

A FTs C foi realizada com temperatura controlada de  $25 \pm 1$  °C e as soluções foram ajustadas em pH 10 no laboratório. No entanto, no momento do início dos ensaios, o pH inicial da solução havia se reduzido para  $7 \pm 0,15$ . Da mesma forma, em FTs E e FTs G o pH da solução inicial foi ajustado para 7. Essa questão será aprofundada no item 5.2.1.

Todos os ensaios foram realizados durante 360 min e a cada intervalo de uma hora foi medida a intensidade de radiação incidente sobre a superfície do reator e alíquotas de 30 ml foram retiradas para avaliação da  $C_{MOX}$ , COT, temperatura e pH.

#### 4.4.2 FT com radiação artificial (FTa)

A FT utilizando lâmpada UV-A foi realizada em 2 condições experimentais, FTa A e FTa B, comparando-se  $C_0$  (75 mg/L e 5 mg/L), conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições experimentais dos ensaios de fotólise artificial

Ensaio	$C_0$ (mg/L)	Vazão (L/min)	pH <sub>i</sub>
<b>FTa A</b>	75	5	5,24±0,02
<b>FTa B</b>	5	5	6,06±0,01

Os ensaios foram realizados durante 360 min e as amostras foram coletadas da mesma forma que para FTs.

#### 4.4.3 Estudo da influência do pH e da temperatura na degradação de MOX

A influência da elevação do pH e da temperatura na degradação de MOX foi estudada em escala de laboratório, sem incidência de radiação.

Em temperatura ambiente foram preparadas soluções com 5 mg/L de MOX em béquer de 50 ml. Para avaliação da influência do pH da solução, este foi elevado para 10. Transcorridos os tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 min, alíquotas de 5 ml foram retiradas e, imediatamente, foram verificadas  $C_{MOX}$  e o pH correspondente.

Para avaliação da influência da temperatura, em agitador magnético, a solução contendo MOX foi aquecida de 25 °C até 50 °C, em pH natural e neutro. Após cada elevação de 5 °C foram coletas alíquotas de 4 ml para verificação de  $C_{MOX}$  e do pH.

#### 4.5 Determinações analíticas

Todas as condições experimentais foram testadas em duplicatas e foram monitorados os seguintes parâmetros: concentração inicial de MOX ( $C_0$ ), vazão, temperatura da solução ( $T_{sol}$ ), pH, estação do ano e intensidade de radiação.

Durante os diferentes tempos de ensaio, foram coletadas alíquotas de 30 ml de solução, as quais foram submetidas a diferentes métodos analíticos: carbono orgânico total (COT), espectroscopia de UV/Visível, intensidade de irradiação, medidas de pH e temperatura.

##### 4.5.1 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

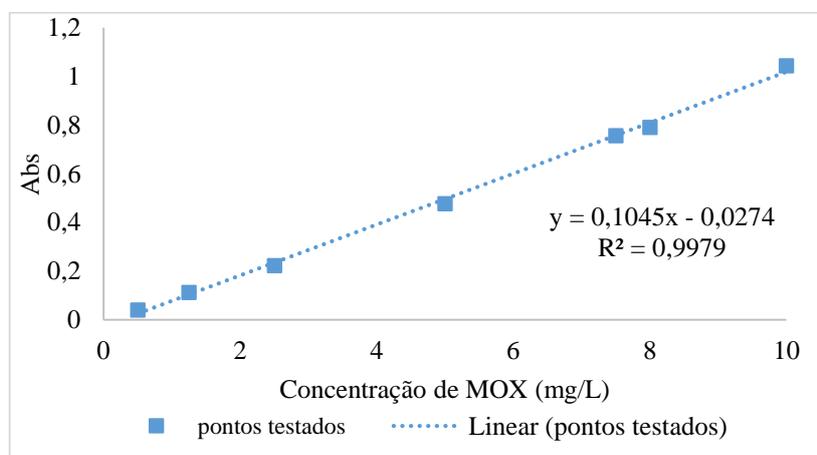
O COT foi determinado em um aparelho Shimadzu modelo TOC-LCPH equipado com um amostrador automático. O método do carbono orgânico não purgável (NPOC, do inglês Non Purgable Organic Carbon) foi aplicado na determinação do COT, e o valor obtido representa a média de três medidas. Os procedimentos foram executados de acordo com o manual do fabricante.

##### 4.5.2 Espectroscopia molecular no UV/Vis

As análises de UV/Vis foram realizadas em um espectrofotômetro LAMBDA™ 265 UV/Vis (Perkin-Elmer), utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico de 10 mm.

Após varredura inicial do espectro identificou-se uma banda de máxima absorção de MOX em  $\lambda = 291$  nm. Com base nisso, uma curva de calibração foi traçada (Figura 12). Utilizando a equação da reta obtida foi possível estimar as concentrações do MOX no decorrer do tratamento.

Figura 12 – Curva de calibração para o MOX com pontos testados e ajuste linear.



#### 4.5.3 Percentual de degradação de MOX

Com base nos valores encontrados nas análises no UV/Vis, a porcentagem de degradação de MOX foi estimada usando a eq. (10):

$$\% \text{ degradação} = \left( \frac{C_0 - C_{\text{MOX}}}{C_0} \right) \times 100 \quad (10)$$

Onde,  $C_0$  (mg/L) é a concentração inicial de MOX e  $C_{\text{MOX}}$  (mg/L) é a concentração de MOX no tempo (t).

Dependendo do ensaio, os valores percentuais foram plotados com relação ao tempo (t), em min, ou a energia acumulada ( $Q_{\text{uv}}$ ), em kJ/L.

#### 4.5.4 Intensidade de radiação

A intensidade de radiação incidente sobre o reator durante os ensaios foi medida utilizando o radiômetro UV Light Meter, Instrutherm MRUR-201. O registro da radiação recebida, em  $\text{W}/\text{m}^2$ , foi calculado pela média obtida em quatro pontos do reator em cada tempo ( $t_n$ ) e permitiu transformar os dados na forma de energia acumulada ( $Q_{\text{uv}}$ ), dada pela eq. (11) (SPASIANO et al., 2015):

$$Q_{\text{UV},n} = Q_{\text{UV},n-1} + \Delta t_n UV_G \frac{A_i}{V_t} \quad (11)$$

Onde,  $Q_{\text{uv},n}$  e  $Q_{\text{uv},n-1}$  (kJ/L) são a energia UV acumulada por unidade de volume no incremento de tempo,  $\Delta t_n$  (s), é a relação  $t_n - t_{n-1}$ .  $UV_G$  ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) é o fluxo médio de radiação UV incidente,  $A_i$  ( $\text{m}^2$ ) corresponde a área irradiada e  $V_t$  (L) o volume do reator.

#### 4.5.5 pH

A determinação do pH foi realizada pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH digital microprocessado Metroterm MT-610, previamente calibrado com tampões tampão de pH 4; 6,86 e 10.

#### 4.5.6 Temperatura

A temperatura das soluções ( $T_{\text{sol}}$ ) de trabalho, foi medida, em  $^{\circ}\text{C}$ , imediatamente após a retirada das amostras do reator, utilizando termômetro de vidro com argola com amplitude de medição de  $-10^{\circ}$  a  $110^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.6 Cálculo da constante de degradação

Em cálculos de constante de degradação de compostos utilizando reatores solar, o uso do tempo experimental ou o tempo de detenção hidráulica podem dar origem a erros na interpretação dos resultados, porque quando o tempo é uma variável independente, as diferenças de radiação incidentes no reator durante um experimento não são levadas em consideração (MALATO et al., 2009). Dessa forma, deve se incorporar a variação da radiação solar incidente com o tempo de reação com a  $Q_{UV,n}$  (MARTÍNEZ-COSTA; MALDONADO RUBIO; LEYVA-RAMOS, 2020).

Para os ensaios com percentual de degradação de MOX maior do que 20% foram plotados gráficos de  $C/C_0$  versus  $Q_{UV,n}$  e foram analisados os decaimentos. Gráficos com decaimento linear representam cinética de ordem zero, conforme a eq. (12) (FORMOSINHO; ARNAUT, 2003):

$$C_{MOX} = C_0 - k \cdot Q_{UV,n} \quad (12)$$

Onde,  $k$  (mg/kJ) é a constante de ordem zero, onde  $C_{MOX}$  (mg/L) é a concentração de MOX.

Gráficos com decaimento exponencial obedecem a cinética de primeira ordem que pode ser representada pela forma linearizada, conforme a eq. (13) (MARTÍNEZ-COSTA; MALDONADO RUBIO; LEYVA-RAMOS, 2020; SALGADO-TRÁNSITO et al., 2015):

$$\ln\left(\frac{C_{MOX}}{C_0}\right) = -k' \cdot Q_{UV,n} \quad (13)$$

Em que  $k'$  (L/kJ) é a constante de primeira ordem.

#### 4.7 Ensaios de toxicidade

A utilização de processos fotomediados na degradação de CPE pode gerar produtos de transformação mais tóxicos do que o composto original. Dessa forma, a análise de toxicidade antes e depois do tratamento no reator solar CPC compara MOX e seus produtos de transformação e pode trazer a informação da efetiva eficiência do tratamento solar aplicado.

Bioensaios utilizando *Lactuca sativa* e *Allium cepa* foram conduzidos antes (A) e depois (D) do tratamento FCis D, condição que obteve um dos melhores resultados de FCis.

O grau de toxicidade das soluções A e D foi avaliado por meio de três parâmetros: a toxicidade aguda (ou inibição do crescimento radicular), a citotoxicidade (ou índice mitótico) e a genotoxicidade (ou frequência de alterações cromossômicas).

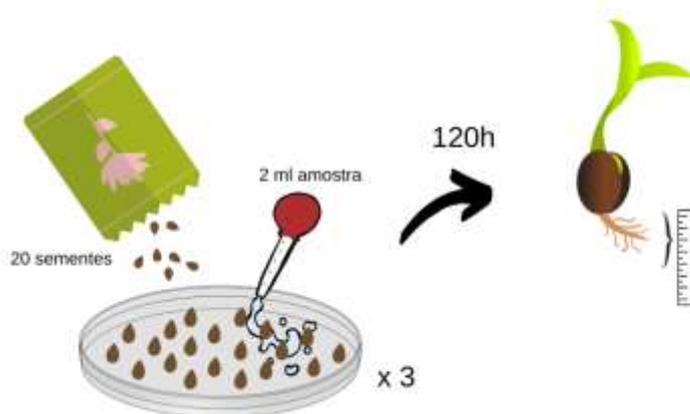
Adicionalmente, para melhor compreensão da toxicidade aguda, foram testadas soluções com alta concentração (HC) de MOX (75 mg/L), sem tratamento. Todos os bioensaios foram conduzidos em cinco grupos de soluções: 0 % (grupo controle - somente água destilada), 25 %, 50 %, 75 % e 100 % concentrada (A, D e HC).

#### 4.7.1. Ensaio com *L. sativa*

Ensaio de toxicidade aguda foram realizados com sementes de *L. sativa*, considerando o crescimento radicular (CR). Os testes foram realizados de acordo com o protocolo da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 1996), Figura 13. O protocolo consiste na exposição de sementes (Isla® sementes) em placas de Petri preparadas com papel filtro e amostras de 2 ml das soluções dos ensaios FCis A e D e, solução de HC, em cinco grupos (controle, 25 %, 50 %, 75 % e 100 % concentrado). Para cada grupo, vinte sementes foram expostas em uma placa de Petri, em triplicata. O tempo de exposição foi de 120 h, à temperatura ambiente e isolado da luz direta.

O crescimento da raiz foi medido com o uso de paquímetro (Wurth®) e, desses dados, calculou-se a concentração inibitória média ( $IC_{50}$ ), que representa a concentração no qual a inibição do crescimento da raiz é 50 % (PALMIERI et al., 2014). Crescimento radicular abaixo do  $IC_{50}$  indica inibição do crescimento radicular e, conseqüentemente, toxicidade aguda. Também o comprimento radicular relativo ao grupo controle foi comparado estatisticamente com as diferentes concentrações.

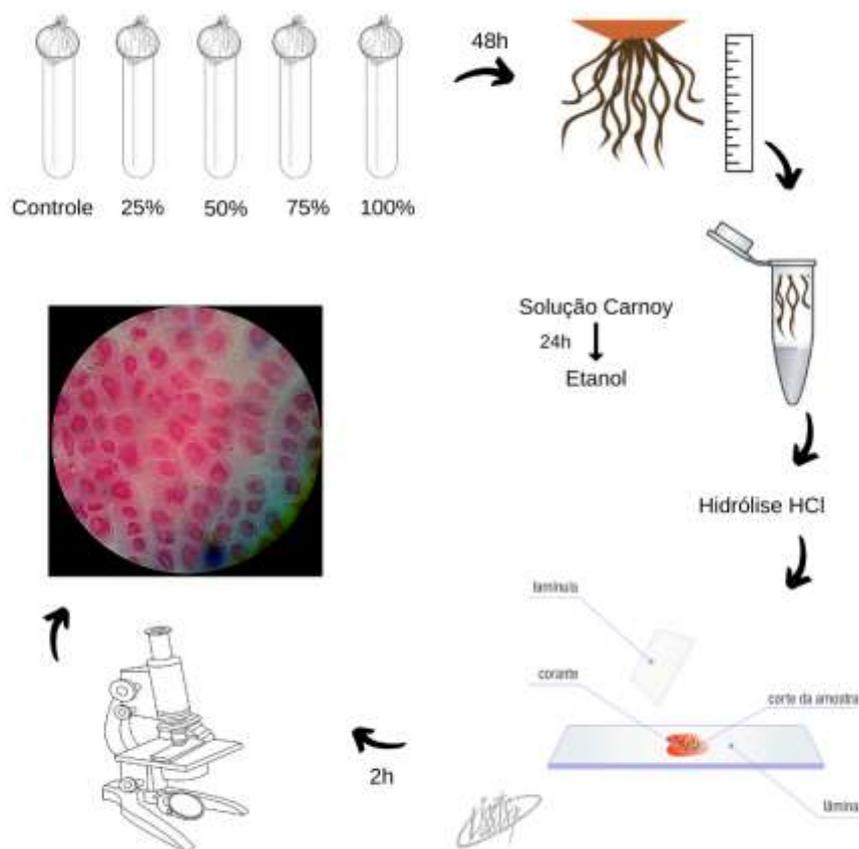
Figura 13 – Fluxograma de análise de toxicidade com *L. sativa*



#### 4.7.2 Ensaio com *A. cepa*

Os ensaios com *A. cepa* foram utilizados para determinação da toxicidade aguda, da citotoxicidade e da genotoxicidade. Baseado na metodologia adaptada por Rank e Nielsen, (1998) (Figura 14), que consiste em expor a região radicular de 30 bulbos de cebola em água de abastecimento público por um período de 24 h. Após, as 25 amostras com maiores raízes foram expostas em solução contendo poluentes por um período de 48 h. Foram descartadas as cinco cebolas com menor crescimento de raiz, havendo quatro cebolas em cada grupo (controle, 25 %, 50 %, 75 % e 100 %). O comprimento das três raízes mais longas de cada cebola foi medido para calcular seu comprimento médio em cada teste e estes foram comparados ao crescimento do grupo controle, utilizando o comprimento relativo da raiz (KLAUCK et al., 2017; RANK; NIELSEN, 1998). A toxicidade aguda para *A. cepa* foi avaliada da mesma forma que para *L. sativa*, comparando o crescimento radicular com o do grupo controle.

Para as análises de citotoxicidade e genotoxicidade, as lâminas histológicas foram feitas com o tecido da ponta da raiz, onde localiza-se o meristema apical radicular. Foi analisada uma lâmina para cada bulbo, totalizando 25 lâminas. Para isso, as raízes foram lavadas em água destilada e hidrolisadas com ácido clorídrico (HCl 1N) por 10 min a 70 °C. Após, as raízes foram lavadas novamente em água destilada e preparadas na lâmina. Para isso, foram colocadas cerca de 4 pontas de raízes em uma lâmina, esmagadas e submersas com 3 gotas do coranteorceína acética 2 %. Posteriormente, foi feita a análise em microscopia de luz (Moehleer, Solaris-B-LED). Em cada lâmina foram contadas 1000 células em qualquer fase de divisão celular (interfase, prófase, metáfase, anáfase e telófase) para o índice mitótico e 200 células em anáfase e telófase para a frequência de alterações cromossômicas, anotando as alterações cromossômicas visualizadas. Assim, em cada grupo, foram analisadas cinco lâminas, totalizando 5.000 células analisadas para divisão celular e 1.000 células para análise de alterações cromossômicas.

Figura 14 – Fluxograma de análise de toxicidade em *Allium cepa*

O índice mitótico (IM), que representa a citotoxicidade, foi calculado de acordo com a eq. (14):

$$IM = \frac{\Sigma \text{ todas as divisões celulares}}{n^{\circ} \text{ total células contadas}} \quad (14)$$

Para a frequência de alterações cromossômicas (FAC) que representa a genotoxicidade, utilizou-se a eq. (15):

$$FAC = \frac{n^{\circ} \text{ células com alterações}}{n^{\circ} \text{ total anáfase e telófase}} \quad (15)$$

#### 4.7.3 Análises estatísticas

Os dados obtidos foram tabelados e processados no software *Rstudio*. Para análises de citotoxicidade (IM), genotoxicidade (FAC) e toxicidade aguda (CR) foi realizado o *Levene's Test* para testar a homogeneidade das variâncias. Os valores dos diferentes grupos com variâncias homogêneas foram comparados ao grupo controle por

meio da análise de variância (ANOVA) de um único fator, seguido do teste *post hoc* de *Tukey*, com nível de significância de  $p < 0,05$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados estão apresentados por processo realizado: fotocatalise, fotólise e análise de toxicidade. A discussão está apresentada em cada etapa, conforme segue.

### 5.1 Fotocatálise (FC)

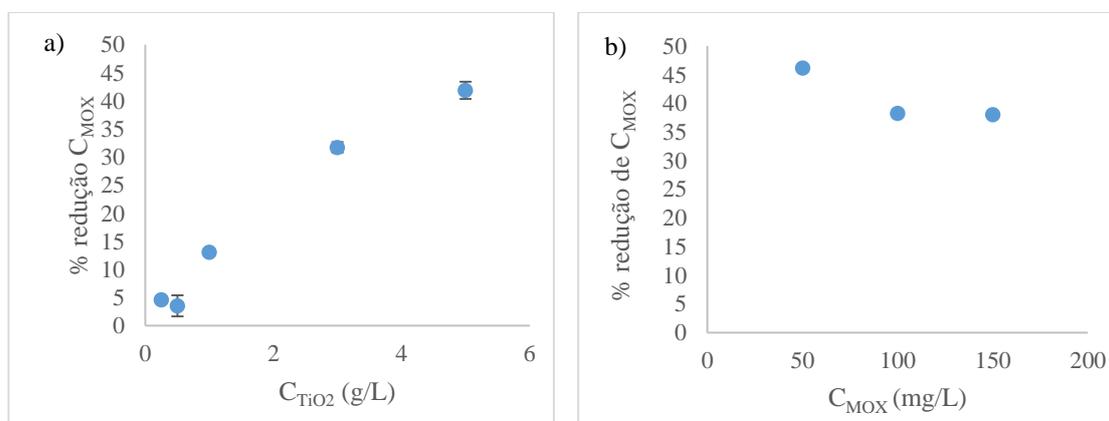
Antes dos ensaios de FC foram realizados ensaios de adsorção do  $\text{TiO}_2$  em pó. Posteriormente, foram realizadas FC utilizando catalisador em pó (FCp) e  $\text{Ru}_{30\%}\text{Ti}_{70\%}\text{O}_2$  imobilizado em Ti (FCi).

#### 5.1.1 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados para se obter as melhores condições operacionais de FCp. Na

Figura 15a, está apresentado o percentual de  $C_{\text{MOX}}$  (50mg/L) adsorvido para  $C_{\text{TiO}_2}$  variando de 0,25 g/L até 5 g/L, durante 30 min, em pH 7, em laboratório. A maior adsorção ocorreu em  $C_{\text{TiO}_2}$  5 g/L e foi de  $41,9 \pm 1,5$  %. Resultado semelhante ao obtido por Van Doorslaer e colaboradores (2012) que testaram  $C_{\text{TiO}_2}$  de 0,25 - 8 g/L e determinaram a  $C_{\text{TiO}_2}$  de 5 g/L como ideal. No entanto, em estudos posteriores (VAN DOORSLAER et al., 2015a, 2015b), esses autores reduziram a  $C_{\text{TiO}_2}$  de operação para 1 g/L. Isso pode estar relacionado aos fatores operacionais decorrentes do uso de elevadas concentrações de catalisador suspenso, como o aumento da turbidez e opacidade e redução da transmissão de radiação através da solução.

Figura 15 – Redução da concentração de MOX com relação: a)  $C_{\text{TiO}_2}$ ; b)  $C_{\text{MOX}}$

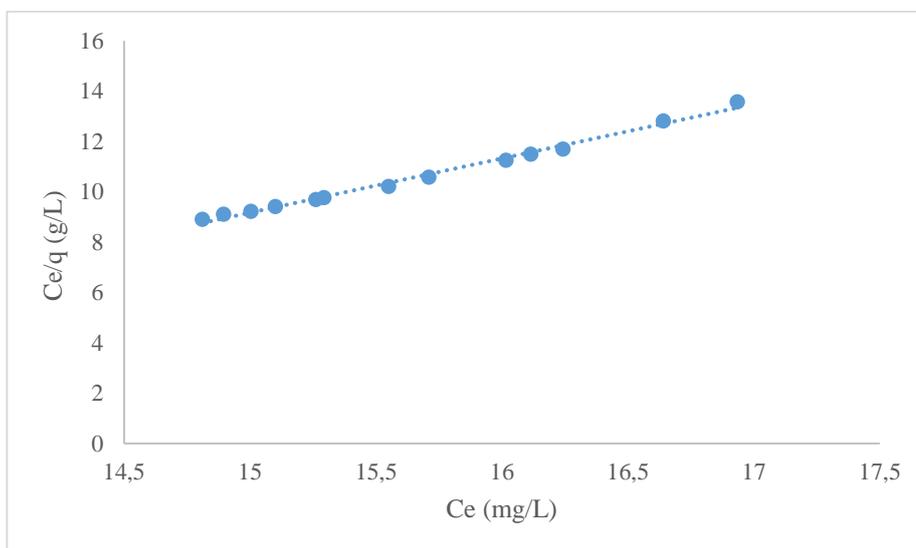


Ainda,  $C_{\text{MOX}}$  (50, 100 e 150 mg/L) foram testadas para se observar a adsorção em  $C_{\text{TiO}_2} = 5$  g/L e; 46,19 % de MOX foi adsorvido para 50 mg/L (Figura 15, b). Maiores

$C_{\text{MOX}}$  (100 e 150 mg/L) apresentaram menor percentual de redução da concentração (~38 %). Isso pode estar relacionado com a saturação dos sítios superficiais do catalisador e conseqüente redução no percentual adsorvido, visto que elevadas concentrações de MOX representam maior quantidade de moléculas para ocupar sítios no catalisador.

A isoterma para determinação dos parâmetros de Langmuir que apresenta a relação da concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) / quantidade de MOX adsorvida ( $q$ ) *versus*  $C_e$ , estão apresentadas na Figura 16. A isoterma apresentou comportamento linear,  $R^2= 0,9928$  indicando que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 16 - Gráfico de  $C_e/q$  *versus*  $C_e$  para determinação dos parâmetros de Langmuir



A equação da isoterma de adsorção foi descrita segundo o modelo de Langmuir, por ser amplamente utilizada na degradação fotocatalítica. Esse modelo prevê: que há um número definido de sítios; estes têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO et al., 2014; VAN DOORSLAER et al., 2012; XEKOUKOULOTAKIS et al., 2010). Dessa forma, a constante de interação MOX /  $\text{TiO}_2$  ( $K_L$ ) foi 0,093 L/mg e a capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{max}}$ ) calculada foi 0,47 mg de MOX por g de  $\text{TiO}_2$ .  $q_{\text{max}}$  representa a concentração máxima das espécies adsorvidas sobre a superfície de  $\text{TiO}_2$ . Isto é, quando todos os sítios disponíveis foram preenchidos, uma cobertura completa é atingida (NASCIMENTO et al., 2014). Esse resultado justifica as elevadas  $C_{\text{TiO}_2}$  utilizadas por

alguns autores que fizeram ensaios de adsorção (VAN DER WEEËN et al., 2012; VAN DOORSLAER et al., 2012) pois, considerando  $q_{max}$ , para uma solução de  $C_{MOX} = 5 \text{ mg/L}$ , é possível utilizar até  $10,87 \text{ gTiO}_2/\text{L}$ .

### 5.1.2 FC utilizando catalisador em pó (FCp)

O ensaio intitulado, FCp, foi realizado no período do verão, sob radiação solar, utilizando  $5 \text{ g/L}$  de  $\text{TiO}_2$  em pó. As condições experimentais medidas no ensaio estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Condições experimentais do ensaio de fotocatalise utilizando  $\text{TiO}_2$  em pó

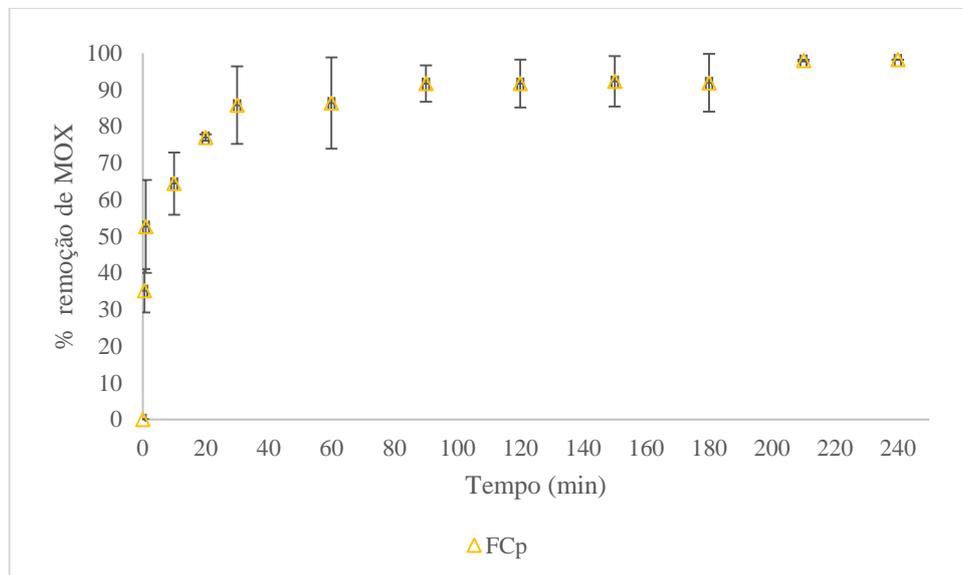
Ensaio	$C_0$ (mg/L) / Vazão (L/min)	Faixa de $T_{sol}$ (°C)	Estação do ano	Faixa de radiação (W/m <sup>2</sup> )	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	Remoção de MOX (%)
<b>FCp</b>	25/5	20-41	Verão	11,1-42,9	4,28±1,63	5,9±0,0	98,2±0,04

Os resultados da remoção de MOX com relação ao tempo estão apresentados na Figura 17. Considerando que 120 min de ensaio foi realizado sem a incidência de radiação solar, aproximadamente 92 % de MOX foi removido da solução e, provavelmente, adsorveu na superfície do catalisador. Após os 120 min, quando passou a ter incidência de radiação, o percentual de remoção de MOX alcançou 98,2 %. Dessa forma, possivelmente, a maior parte de MOX pode não ter sido degradada, mas sim, adsorvida na superfície do catalisador.

Vários autores avaliaram a remoção de MOX de soluções via FC com mesmo tipo de catalisador,  $\text{TiO}_2$  em pó, utilizando outras configurações de reatores (STURINI et al., 2012; VAN DER WEEËN et al., 2012; VAN DOORSLAER et al., 2011, 2012, 2015a, 2015b). Como os ensaios de Van Doorslaer e colaboradores (2012), utilizando reator em escala de bancada com lâmpada UV-A,  $5 \text{ g/L}$   $\text{TiO}_2$  em pó e aspensão de ar obtiveram remoção rápida de MOX em 1,6 min. Em outro trabalho, Van Doorslaer e colaboradores (2015a), após 90 minutos de ensaio, constataram que a concentração de MOX ( $50 \text{ mg/L}$ ) estava abaixo do limite de detecção, em reator com lâmpada UV-A e  $1 \text{ g/L}$   $\text{TiO}_2$  em pó, com aspensão de ar. A utilização da aspensão de ar auxiliou na mistura de  $\text{TiO}_2$  e no aumento da fotodegradação, pois a aeração favorece a liberação do elétron foto gerado na banda de condução e na reação de formação de radicais superóxidos aniônicos. Dessa

forma, pode se reduzir provável recombinação e são geradas maiores quantidades de espécies reativas (XEKOUKOULOTAKIS et al., 2010).

Figura 17 – Remoção de MOX em ensaio de fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  em pó.



Diante disso, na operação do reator CPC em questão, deve se avaliar a viabilidade técnica e econômica de colocar no interior do reator solar um mecanismo de aspensão de oxigênio para que o processo de FC seja favorecido. Ou ainda, pode ser adicionado outro sistema de reaeração atmosférica e que mantenha o catalisador em suspensão, como agitação ou aumento de turbulência, evitando a deposição nos tubos, canalizações ou na bomba.

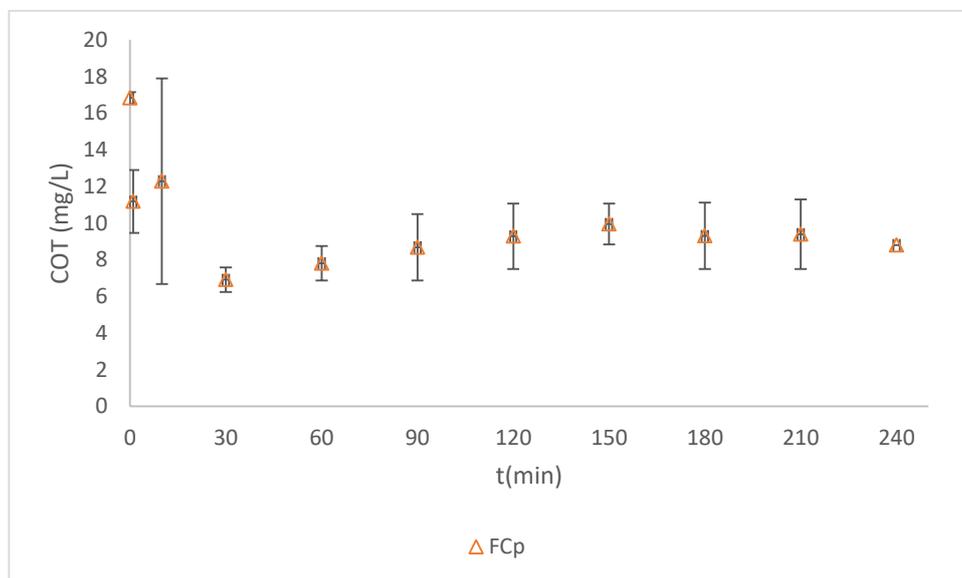
De fato, de acordo com a bibliografia e com este estudo,  $\text{TiO}_2$  suspenso se mostrou eficiente para remoção de MOX de águas e efluentes. No entanto, a maior parte dos estudos não observou mineralização (STURINI et al., 2012; VAN DER WEEËN et al., 2012; VAN DOORSLAER et al., 2012, 2015a, 2015b).

Nesse ensaio foi realizada a análise de COT das amostras coletadas e observou-se uma redução da concentração de aproximadamente 48 %, em 120 min (Figura 18). Após esse período, a remoção de COT se manteve constante. Ou seja, MOX ficou adsorvido na superfície de  $\text{TiO}_2$  e como as amostras foram filtradas antes da análise, o composto não foi detectado no equipamento. Mas isso não significa que MOX foi degradado, pois até os 120 min de ensaio o reator não estava exposto a luz solar e a FC não aconteceu.

Nos experimentos realizados houve dificuldade operacional na utilização do catalisador em pó, visto que ele aderiu na superfície dos tubos de vidro do reator CPC, o que prejudicou a passagem de radiação para a ocorrência do processo fotocatalítico.

Também, houve abrasão da bomba e degradação das tubulações poliméricas e ambos necessitaram ser substituídos.

Figura 18- Carbono Orgânico Total em ensaio de fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  em pó



Além disso, a etapa de filtração para remoção do catalisador é bastante complicada, pois uma unidade de filtro seringa de  $0,45 \mu\text{m}$  filtra somente 2 a 3 mL de solução. A solução a ser filtrada fica muito espessa e com elevada concentração de catalisador, fator que dificultaria a implementação do reator em larga escala devido aos custos da filtração para retirada do catalisador e seu elevado consumo. Ainda, após a filtração, a recuperação e a reutilização do catalisador não foram realizadas. Esse tipo de problema operacional na utilização de  $\text{TiO}_2$  em pó também foi elencado por outros autores (FAGAN et al., 2016; VAN DOORSLAER et al., 2012).

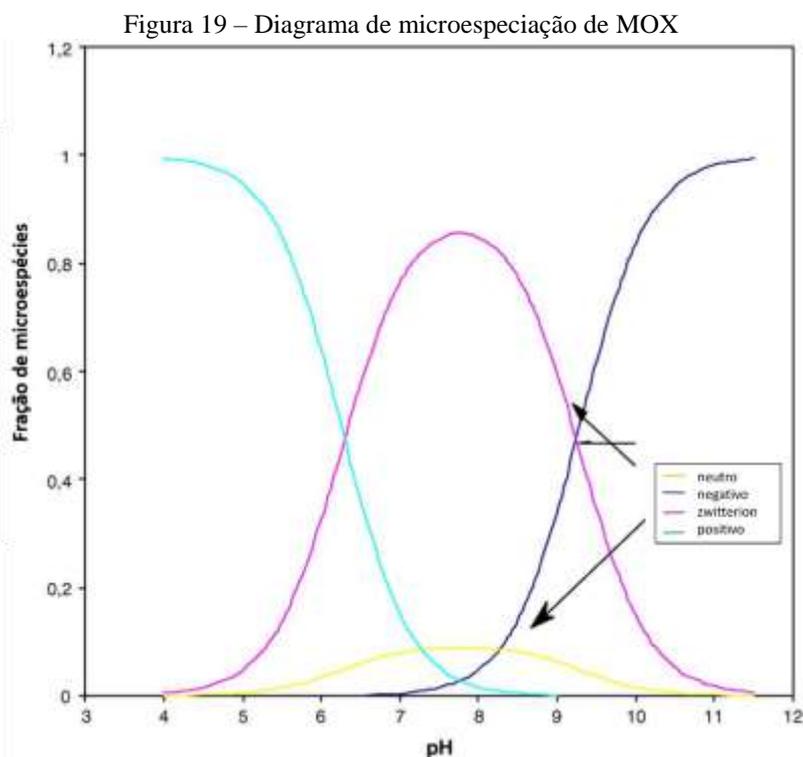
Entretanto, os problemas operacionais relatados estão relacionados com a elevada concentração de  $\text{TiO}_2$  utilizada. Dessa forma, tem-se: aumento da turbidez e opacidade, redução da transmissão de luz através da solução e aglomeração do catalisador devido a interações partícula-partícula, resultando na perda de superfície catalisadora e desativação das partículas de  $\text{TiO}_2$  originalmente ativadas, por colisão com o catalisador no estado fundamental (VAN DOORSLAER et al., 2012).

Os estudos de degradação de MOX utilizaram ampla variação da concentração de  $\text{TiO}_2$  suspenso, variando de  $0,5 \text{ mg/L}$  até  $8 \text{ g/L}$  (STURINI et al., 2012; VAN DER WEEËN et al., 2012; VAN DOORSLAER et al., 2011, 2012, 2015a, 2015b). A dosagem correta de catalisador leva ao fornecimento da quantidade de sítios ativos e área de

superfície suficientes para os compostos reagirem e ocorrer a mineralização completa (SUSHMA; KUMARI; SAROHA, 2018).

Outro fator importante e que precisa ser ajustado no ensaio de FC é o pH da solução pois ele determina o estado de ionização de MOX, a carga superficial do catalisador em relação ao PCZ e, conseqüentemente, a interação catalisador-composto.

Para isso, se faz necessário analisar o diagrama de especiação de MOX, Figura 19. MOX apresenta quatro microespécies em solução aquosa sendo; catiônico ( $\text{MOX}^+$ ), zwitteriônico ( $\text{MOX}^\pm$ ), neutro ( $\text{MOX}^0$ ) e aniônico ( $\text{MOX}^-$ ), exibindo natureza anfótera que é característico das FQ, sendo catiônico em pH ácido e aniônico em pH alcalino (ZHANG et al., 2019).



Fonte: adaptado LANGLOIS et al. (2005)

As soluções iniciais contendo MOX apresentaram pH 6,5 e, após a adição do catalisador, o pH reduziu para  $4,28 \pm 1,63$ . Como o PCZ  $\text{TiO}_2$  em pó é 6,7, ou seja, em pH < 6,7; a superfície torna-se carregada positivamente e, em pH > 6,7, negativamente (JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE et al., 2015). MOX exibe carga predominantemente positiva em pH abaixo de 6,3. Como dito anteriormente, no ensaio realizado, devido a elevada  $C_{\text{TiO}_2}$ , predominaram processos de adsorção. Contudo, avaliando-se as forças

eletrostáticas, o ensaio FCp operou com forças repulsivas na interação catalisador-composto.

Outros autores (VAN DER WEEËN et al., 2012; VAN DOORSLAER et al., 2011, 2012, 2015a, 2015b) fizeram FC com esse catalisador e trabalharam mantendo o pH das soluções em 7, visto que nessa faixa o catalisador assume carga negativa e MOX predominantemente zwitteriônica e neutra, podendo favorecer o processo eletrostático MOX-TiO<sub>2</sub>.

### 5.1.3. Fotocatálise utilizando catalisador imobilizado (FCi)

Os ensaios de FCi foram realizados sob radiação solar (FCis) e artificial (FCia).

#### 5.1.3.1 FCi sob radiação solar

Nos experimentos de FCis foram monitorados os seguintes parâmetros: C<sub>0</sub>, vazão, T<sub>sol</sub>, pH<sub>i</sub> e pH<sub>f</sub>, estação do ano e intensidade de radiação. Os resultados dos parâmetros avaliados e o percentual de degradação de MOX estão apresentados na Tabela 9.

Em estudo, Prabavathi e colaboradores (2020) observaram resultado similar, e a eficiência da degradação fotocatalítica foi inversamente proporcional a C<sub>0</sub> de MOX, que variou de 10 a 30 mg/L, com a remoção máxima de MOX em 10 mg/L.

Tabela 9 – Parâmetros de processo dos ensaios de fotocatalise solar utilizando catalisador imobilizado

Ensaio	C <sub>0</sub> (mg/L)/ Vazão (L/min)	Faixa de T <sub>sol</sub> (°C)	Estação do ano	Faixa de radiação (W/m <sup>2</sup> )	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	Degradação de MOX (%)
FCis A	75 / 15	16,5-33	Inverno	9,35-27,65	5,1	5,05±0,42	9,06±1,65
FCis B	75 / 15	15-44	Verão	12,9-48,1	5,06±0,1	4,46±0,08	12,97±5,85
FCis C	75 / 5	28-43	Verão	20,5-46	5,07±0,08	4,63±0,06	12,82±6,87
FCis D	5 / 5	18-34	Outono	4,7-35,2	5,45±0,2	4,78±0,67	64,59±1,92
FCis E	5 / 5	25±1	Inverno	4,1-30,2	6,78±0,39*	6,39±0,13	65,49±2,94
FCis F	5 / 5	25±1	Verão	4,5-63,4	6,3**	5,08±0,11	76,68±5,12

\* pH ajustado em 7; \*\* pH ajustado em 6,3

Adicionalmente, a solução contendo 75 mg/L de MOX apresentou coloração esverdeada. A coloração de uma solução está relacionada a um grupo cromóforo e este tem

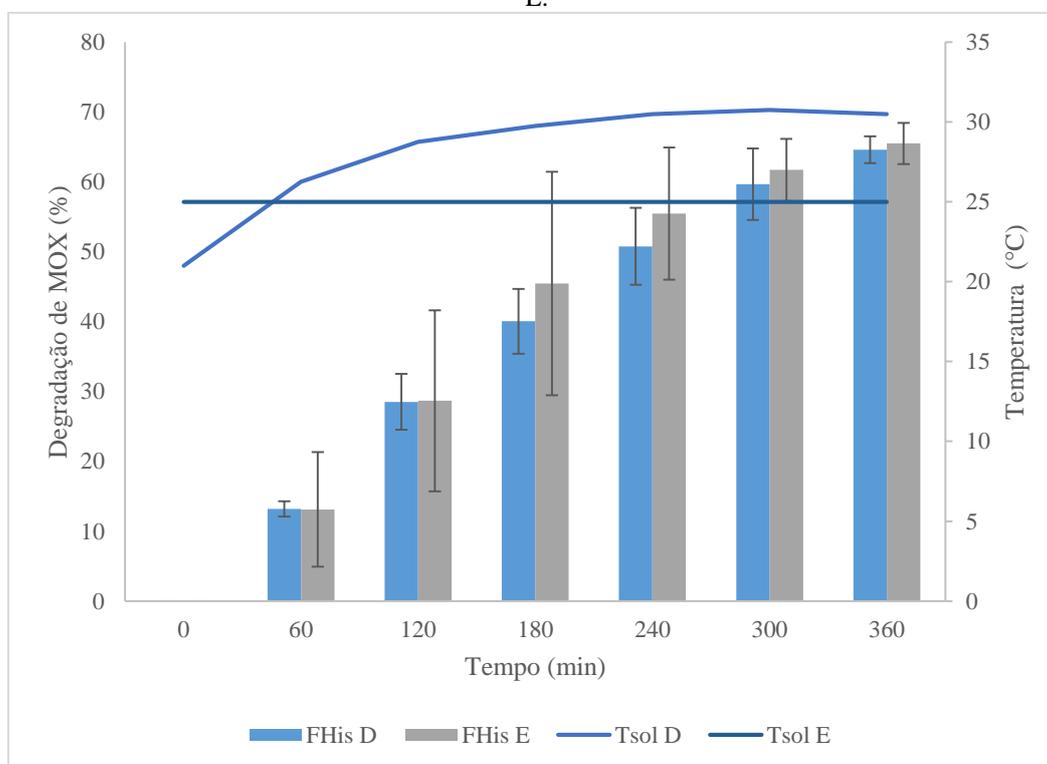
a capacidade de absorver energia ou luz visível, o que também pode ter afetado o processo de fotoativação do catalisador (HE et al., 2016).

Além de considerar a  $C_{MOX}$  a ser tratada, o ajuste da vazão de solução de tratamento que passa no interior do reator CPC também pode ser realizado. Nos ensaios efetuados, a redução da vazão de 15 L/min (FCis B) para 5 L/min (FCis C) apresentou similares percentuais de degradação de MOX, aproximadamente 13 %. Já na condição FCis D, com redução de vazão e  $C_0$ , a degradação de MOX passou a ser  $64,59 \pm 1,92$  %.

Dessa forma, ajustar as condições operacionais de vazão e  $C_0$  são fatores importantes para o uso do reator solar CPC e, neste trabalho, ficaram melhor delimitados como sendo 5 L/min e 5 mg/L, respectivamente, visto que as melhores degradações fotocatalíticas de MOX (FCis D, FCis E FCis F) foram observadas nessas condições.

Com relação à influência da temperatura, Van Doorslaer e colaboradores (2012) afirmaram em sua pesquisa que a temperatura ambiente ( $\pm 25$  °C) é suficiente para degradação fotocatalítica de MOX. Na Figura 20, comparou-se FCis D ( $T_{sol}$  não controlada) com FCis E ( $T_{sol}$  controlada em  $25 \pm 1$  °C) e foi possível observar que, mesmo com elevação da  $T_{sol}$  em FCis D, o percentual de degradação foi semelhante a FCis E.

Figura 20 – Percentual de degradação de MOX com relação ao tempo e à temperatura em FCis D e FCis E.



Na FC utilizando catalisador imobilizado, o pH também é um dos parâmetros importantes, uma vez que regula: (i) o equilíbrio de dissociação de água que, por sua vez, afeta o nível de geração de radicais hidroxila, (ii) a carga superficial do catalisador Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> em relação ao seu PCZ, (iii) o estado de ionização de MOX e seus produtos de degradação, e (iv) o poder oxidativo das lacunas fotogeradas, que é favorecido em condições ácidas, enquanto os radicais hidroxila tornam-se a espécie dominante em condições neutras e alcalinas (XEKOUKOULOTAKIS et al., 2010).

Nas soluções FCis E e FCis F, o pH<sub>i</sub> foi ajustado pela adição de soluções de NaOH 0,1 M. O pH<sub>i</sub> em FCis E foi ajustado para 7, pois outros trabalhos com fotocatalise de MOX e utilizando TiO<sub>2</sub> em pó (PCZ = 6,7) obtiveram melhores resultados, uma vez que em pH 7 predominam espécies MOX<sup>±</sup> (JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE et al., 2015; VAN DOORSLAER et al., 2012, 2015b). O presente ensaio utilizou placa de Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> que possui PCZ = 5,7 (DE FARIA; TRASATTI, 1992), ou seja, em soluções com pH superiores a 5,7, o catalisador terá carga superficial negativa, apresentando carga positiva em valores menores que o PCZ.

Avaliando-se o diagrama de especiação de MOX (Figura 19), percebe-se que o composto exibe carga predominantemente positiva em pH abaixo de 6,3, exibindo maior afinidade pelo catalisador, que é carregado negativamente acima de 5,7. Portanto, a faixa de pH da solução entre 5,7 e 6,3 é a indicada para realização deste experimento devido à maior afinidade catalisador-composto. Dessa forma, o ajuste do o pH<sub>i</sub> no ensaio FCis E para 7 não representou alterações na degradação de MOX, sendo similar à condição FCis D, sem pH ajustado (pH<sub>i</sub> = 5,45±0,2), visto que ambas as condições não estão compreendidas dentro da faixa ideal. Na condição experimental FCis F, o pH<sub>i</sub> = 6,3 estava na faixa de afinidade eletrostática e obteve o melhor resultado dentre os ensaios FCis realizados, alcançando 76,68 ± 5,12 % de degradação de MOX.

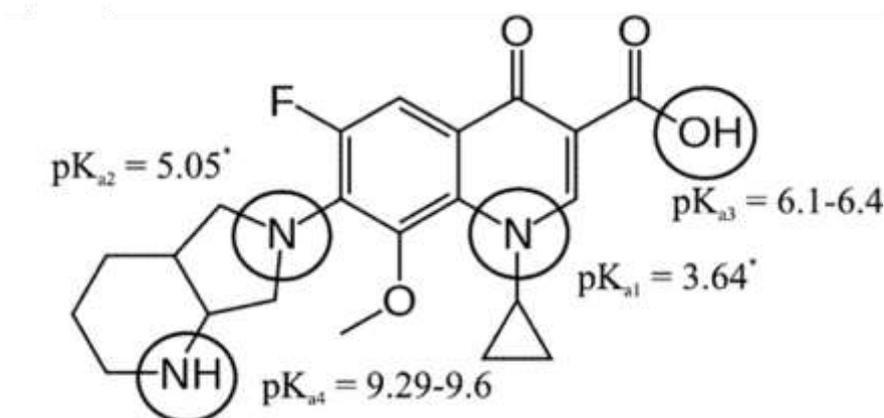
De FCis A até FCis D (pH<sub>i</sub> < 5,7), as cargas de MOX e de catalisador eram positivas, causando repulsão molecular, fato que pode ter dificultado a aproximação de MOX junto à superfície do catalisador e reduzindo a eficiência da FC. Em FCis E (pH<sub>i</sub> = 6,78±0,39), as cargas eram predominantemente (~ 75 %) MOX<sup>±</sup>, outra parte (~18 %) tinha MOX<sup>+</sup> e menor parte (~6,0 %) apresentava MOX<sup>0</sup>; fato que poderia ter melhorado a afinidade eletrostática com o catalisador (com carga negativa), pois o percentual de degradação de MOX foi de 65,49±2,94 %. Entretanto, FCis D obteve percentual de degradação semelhante em pH diferente (pH<sub>i</sub> = 5,45±0,2), quando as cargas eram predominantemente (~84 %) MOX<sup>+</sup> e com uma menor fração (~12 %) MOX<sup>±</sup>, ou seja,

com menor atração eletrostática com o catalisador (carregado positivamente). Embora os percentuais de degradação em D e E tenham sido semelhantes, as rotas de degradação podem ter sido diferentes, pois os radicais oxidantes gerados no meio e que participaram do processo de degradação mudam dependendo da faixa de pH (XEKOUKOULOTAKIS et al., 2010). Em pH neutro podem ter predominado  $\bullet\text{OH}$  e em condições ácidas, MOX pode ter sido oxidado diretamente nas lacunas fotogeradas. Também, a reatividade dos grupos funcionais de MOX é diferente em cada estado de ionização (ZHANG et al., 2019).

A estrutura molecular de MOX com seus  $\text{pK}_{\text{as}}$  (constantes de dissociação ácida) está apresentada na Figura 21. O MOX possui valores de  $\text{pK}_{\text{a}}$  variando de 3,4 até 9,6, sendo considerado, portanto, um ácido fraco (LANGLOIS et al., 2005).

Dessa forma, as soluções contendo MOX, sem correção de pH (FCis A até FCis D), mantiveram seus pHs iniciais na faixa de 5 e todas as FCis reduziram o seu pH ao final do processo fotocatalítico (Tabela 9). Observou-se ainda uma redução de pH mais acentuada em FCis F (maior degradação), que pode ser explicada pelo maior consumo de  $\text{OH}^-$  e geração de  $\text{H}^+$  durante o processo fotocatalítico. Essa redução pode também ser indicativa da formação de subprodutos ácidos ou ácidos orgânicos liberados durante a degradação de MOX.

Figura 21 – Estrutura molecular de MOX e seus  $\text{pK}_{\text{as}}$  correspondentes.

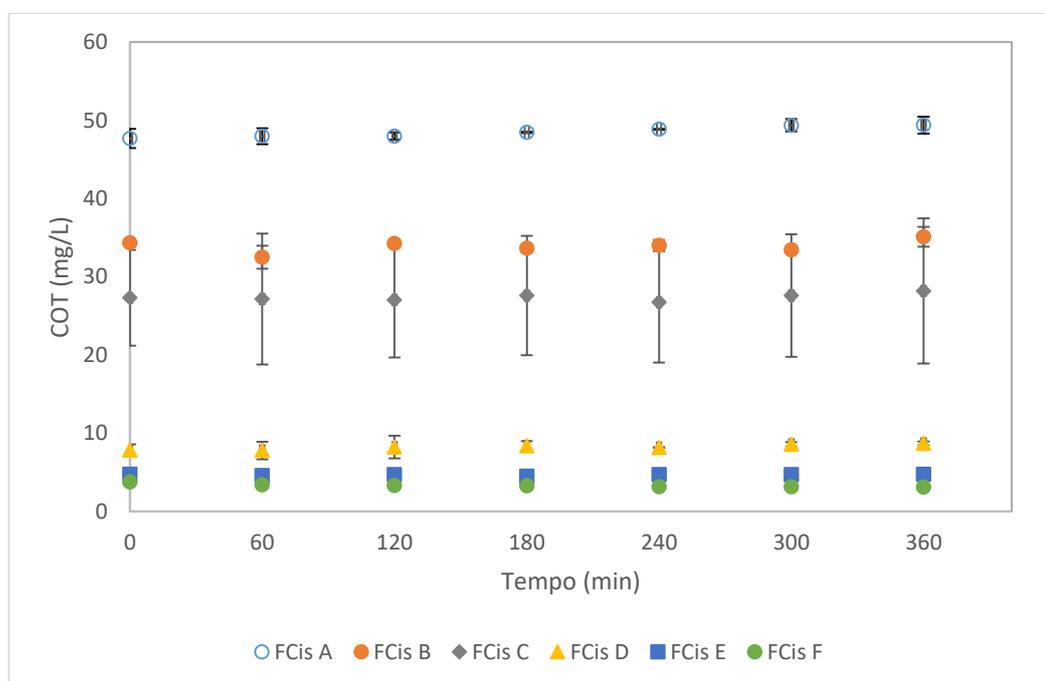


Fonte: Van Doorslaer e colaboradores (2011)

Na Figura 22 apresenta-se a concentração de COT para os ensaios de FCis realizados. Embora  $C_{\text{MOX}}$  tenha sido reduzida, não foi observada a mineralização, já que não houve redução de concentração de COT com o passar do tempo em todas as condições testadas. Como dito anteriormente, pela redução do pH, geraram-se produtos de

transformação de natureza ácida. Alguns autores avaliaram rotas de degradação em processos fotocatalíticos de várias FQ, que apresentam comportamento equivalente, predominando dois tipos de reação. A primeira inclui reação unimolecular: (i) substituição do flúor da posição 6 por um grupo hidroxila ou, (ii) desalogenação redutiva. O segundo tipo inclui reações bimoleculares (iii) onde o estado excitado da FQ causa a transferência de elétrons ou  $H^+$  da porção rica em elétrons, como a cadeia lateral de amino para outra porção na FQ. Os autores reportam que a principal rota de degradação inclui as reações bimoleculares (STURINI et al., 2012; VAN DOORSLAER et al., 2011).

Figura 22 – Carbono Orgânico Total para os ensaios de fotocatalise solar utilizando catalisador imobilizado.

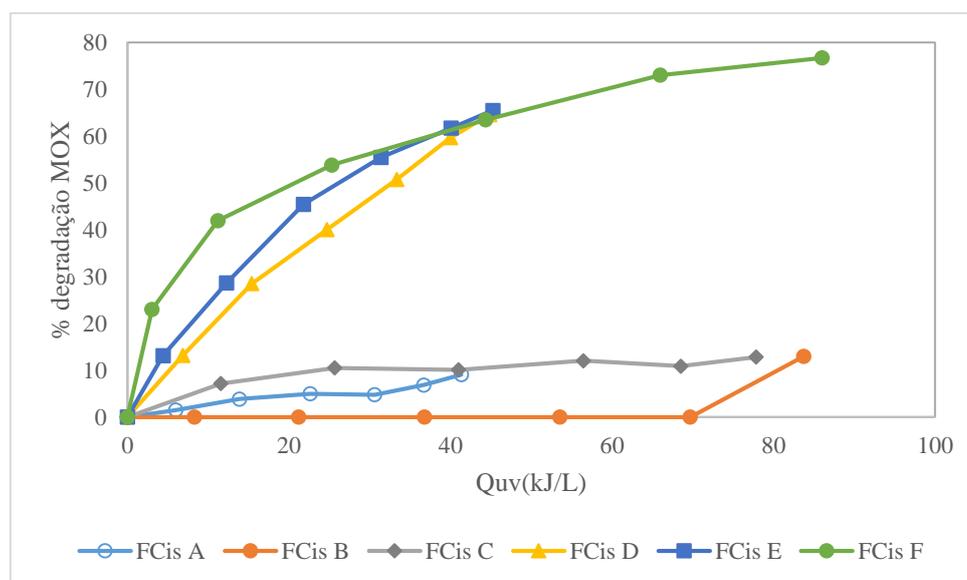


Experimentos utilizando radiação solar UV em diferentes estações do ano foram comparados levando em consideração a energia acumulada,  $Q_{uv}$ , Figura 23.  $Q_{uv}$  combina radiação e tempo de exposição e é proporcional ao número de fótons incidentes na superfície do reator (DE LA OBRA et al., 2017). Dessa forma, a intensidade de radiação medida nos ensaios no verão é praticamente o dobro do que no inverno (Tabela 9), o que significa aumento de número de fótons incidentes no interior do reator (eficiência ótica), que poderia elevar a eficiência quântica (elétrons convertidos). Os ensaios com maior  $Q_{uv}$  foram FCis B, FCis C e FCis F. Conforme avaliado anteriormente, os ensaios FCis B e FCis C trabalharam com elevado  $C_0$ , o que não permitiu avaliar a interferência da

radiação. FCis F que foi testado dentro das melhores condições de  $C_0$ , vazão e pH, apresentou a mais elevada incidência de fótons e, conseqüente, eficiência quântica que, juntamente com o ajuste do pH<sub>i</sub> pode ter auxiliado no maior percentual de degradação de MOX em FCis F.

Os ensaios FCis D e FCis E foram realizados no outono/inverno, apresentaram menor  $Q_{uv}$  e menor percentual de degradação. No entanto, esses ensaios parecem seguir a mesma tendência de degradação que FCis F (Figura 23). Dessa forma, para elevar a eficiência do reator CPC no inverno, poderia se aumentar o tempo de exposição à luz solar e/ou subsidiar a degradação com radiação artificial, visto que diversos estudos (MALESIC-ELEFTHERIADOU et al., 2019; STURINI et al., 2012; VAN DOORSLAER et al., 2015a) comprovaram a degradação de MOX em escala de bancada usando radiação artificial.

Figura 23 – Percentual de degradação de MOX com relação à energia acumulada para os ensaios de fotocatalise solar utilizando catalisador imobilizado



### 5.1.3.2 FCi sob radiação artificial

Os ensaios de FCia foram realizados utilizando lâmpada UV-A de 60 W com radiação média incidente na superfície dos tubos de vidro de 30 W/m<sup>2</sup>. Em FCia monitoraram-se os seguintes parâmetros:  $C_0$ , vazão,  $T_{sol}$ , pH<sub>i</sub>, pH<sub>f</sub> e degradação de MOX (Tabela 10). Todos os percentuais de degradação apresentados são correspondentes aos 360 min de ensaio, exceto para FCia D, em que o ensaio teve duração de 540 min.

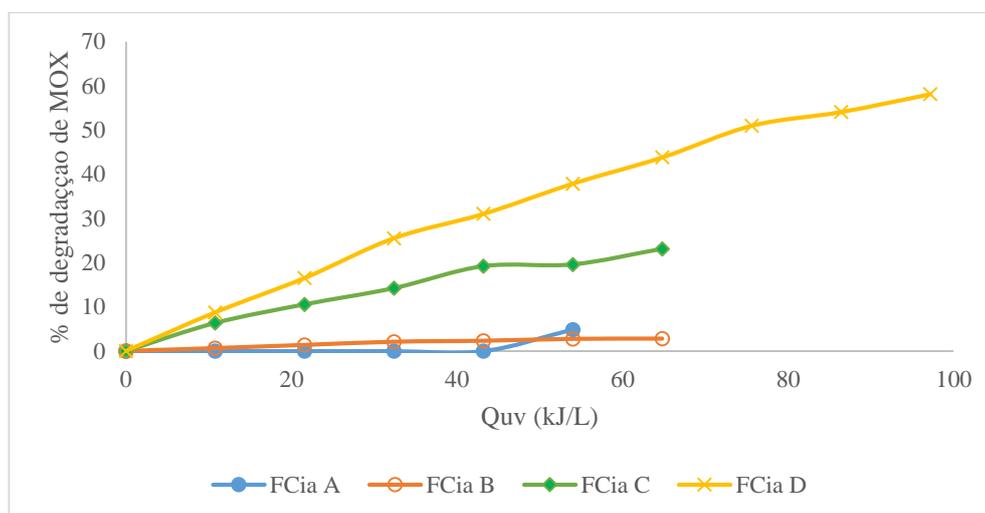
Tabela 10 – Parâmetros de processo dos ensaios de fotocatalise artificial utilizando catalisador imobilizado

Ensaio	C <sub>0</sub> (mg/L)/ Vazão (L/min)	Faixa de T <sub>sol</sub> (°C)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>r</sub>	Degradação de MOX (%)
FCia A	75 /15	22,5-35	5,09±0,3	4,89±0,13	4,87±3,08
FCia B	75/5	25-33	5,18±0,14	5,13±0,04	2,81±3,98
FCia C	5/5	24-32	5,38±0,11	5,01±0,08	23,12±3,62
FCia D*	5/5	25±1	6,29±0,01	6,05±0,07	43,8±5,8** 58,1±0,02***

\*Ajuste de pH; T constante e + 3 h de ensaio; \*\* tempo de ensaio: 360 min; \*\*\* tempo de ensaio: 540 min.

Com o uso da lâmpada artificial, a radiação UV-A incidente sobre o reator é constante com o tempo, alcançando a uma energia acumulada de 65,8 kJ/L durante 360 min (Figura 24). Portanto, a diferença de degradação de FCia D com relação a FCia C pode estar atribuída à atração eletrostática do catalisador com o MOX. Avaliando o diagrama de especiação (Figura 19), em FCia D, com pH<sub>i</sub> = 6,29±0,01, temos maior quantidade, aproximadamente 46,4 %, de ambos, MOX<sup>+</sup> e MOX<sup>±</sup>, e catalisador carregado negativamente, apresentando atração eletrostática. Já em FCia C, com pH<sub>i</sub> 5,38±0,11 temos maior quantidade MOX<sup>+</sup> (~90%), do que em FCia D e catalisador carregado positivamente, predominando repulsão eletrostática.

Figura 24 – Percentual de degradação de MOX com relação à energia acumulada em ensaios de fotocatalise artificial



Para se comparar a FC solar e artificial analisaram-se as melhores condições de ambos, sendo FCis F e FCia D (Tabela 11). Foi possível observar que o uso da luz solar obteve  $76,68 \pm 5,12$  % de degradação de MOX, enquanto a lâmpada artificial obteve  $43,8 \pm 5,8$  % sob similares condições de  $\text{pH}_i$ ,  $T_{\text{sol}}$ , tempo,  $C_0$  e vazão. Isso pode estar associado ao tipo de radiação (direta e difusa), bem como a natureza da radiação incidente (visível e/ou ultravioleta).

Sob luz solar obteve-se a maior energia acumulada, 86 kJ/L, considerando que a radiação global incidente na superfície do reator inclui tanto radiação direta quanto difusa. Essa radiação precisa ser coletada e redirecionada para o interior dos tubos cilíndricos por onde passa a solução a ser tratada (MALATO et al., 2016; SALGADO-TRÁNSITO et al., 2015).

No reator CPC com a placa imobilizada, a radiação direta atinge apenas uma das superfícies do catalisador. Por outro lado, a radiação difusa, que é refletida nas placas de alumínio e retorna ao tubo de vidro, e atinge todos os lados do catalisador. Dessa forma, a radiação difusa pode aumentar a eficiência ótica, aumentando a eficiência da FC.

Ainda, nesse trabalho, as lâmpadas UV-A foram posicionadas a 1 mm dos tubos de vidro, reduzindo a geração de radiação difusa e, conseqüentemente, a eficiência das lâmpadas em relação à degradação solar. Foram utilizadas lâmpadas com potência de 60 W. Aumentando-se a distância entre a lâmpada e os tubos de vidro, a intensidade da radiação ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) incidente nos tubos reduziria, diminuindo a radiação direta e aumentando a difusa. Assim, a utilização de uma lâmpada mais potente pode ser uma alternativa.

Com uso da luz solar a maior radiação difusa incidente pode ter aumentado a geração do par elétron/lacuna, através da fotoativação do catalisador, aumentando a quantidade de espécies oxidantes formadas.

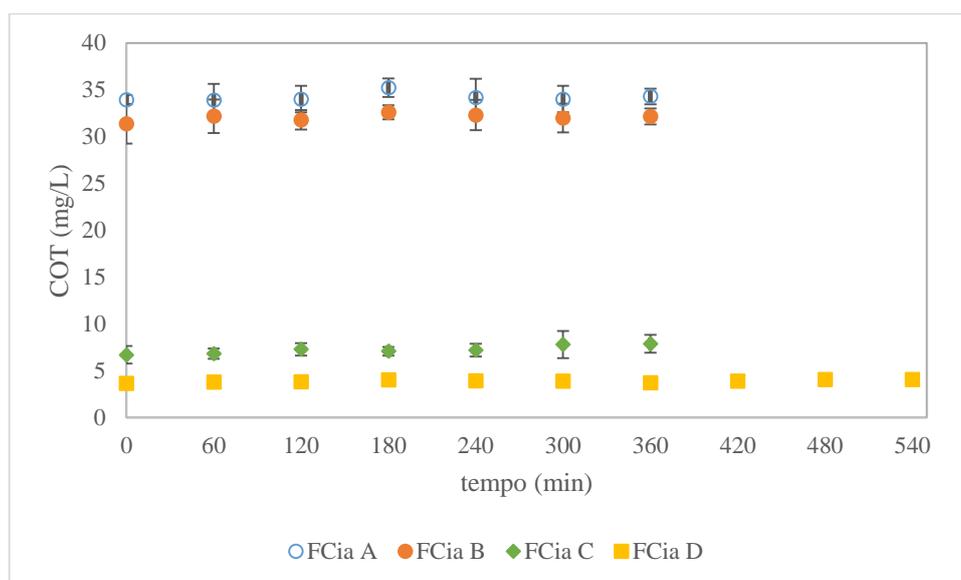
Tabela 11 – Comparação de fotocatalise solar e artificial.

Ensaio	$C_0$ (mg/L)/ Vazão (L/min)	$T_{\text{sol}}$ (°C)	Radiação ( $\text{W}/\text{m}^2$ )	$Q_{\text{uv}}$ (kJ/L)	$\text{pH}_i$	$\text{pH}_f$	Degradação de MOX (%)
<b>FCis F</b>	5 / 5	$25 \pm 1$	4,5-63,4	86	6,3	$5,08 \pm 0,11$	$76,68 \pm 5,12$
<b>FCia D</b>	5/5	$25 \pm 1$	30	65,8	$6,29 \pm 0,01$	$6,05 \pm 0,07$	$43,8 \pm 5,8$

Do total da radiação solar, a radiação UV corresponde a 8,3%, a luz visível a 42,3% e a infravermelho a 49,4%. A radiação UV é dividida em UV-A, 6,3%, UV-B, 1,5% e UV-C 0,5%. A radiação UV-A é incidente durante todo o ano, a UV-B ocorre principalmente verão e os raios UV-C ficam retidas na atmosfera. As radiações UV e visível apresentam o menor comprimento de onda no espectro solar e com energia de fóton mais alta podem aumentar a eficiência do processo de degradação solar (FITCH; KATIE; CHRISTINE, 2014). No entanto, as placas de  $\text{Ti/Ru}_{30\%}\text{Ti}_{70\%}\text{O}_2$  podem ser fotoativadas somente sob radiação UV ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) (KHAKI et al., 2017). Dessa forma, a presença da luz visível ( $400 < \lambda < 700 \text{ nm}$ ) nos processos de degradação solar favorecem exclusivamente a FT de MOX. Considerando que os ensaios FCis F foram realizados no verão, quando a incidência de UV alcança níveis extremos (CORRÊA, 2015), é importante considerar que os processos de FT podem ter ocorrido no interior do reator favorecidos pela presença das radiações visível, UV-A e UV-B. Enquanto sob radiação artificial o processo se restringe apenas ao uso de radiação UV-A, que possui fóton de menor energia dentre os tipos de radiação UV.

Nos ensaios de FCia também não foi observada a mineralização de MOX, em termos de COT (Figura 25). Da mesma forma que nos ensaios com a luz solar, em todas as condições foi observada redução do  $\text{pH}_i$  e isso pode ser atribuído à formação de subprodutos ácidos liberados durante a degradação de MOX.

Figura 25 – Carbono Orgânico Total para os ensaios de fotocatalise artificial utilizando catalisador imobilizado



## 5.2 Fotólise

A FT também foi realizada sob radiação solar (FTs) e artificial (FTa).

### 5.2.1 Fotólise com UV solar

Nos ensaios de FTs foram monitorados os seguintes parâmetros:  $C_0$ , vazão,  $T_{sol}$ , intensidade de radiação, estação do ano,  $pH_i$ ,  $pH_f$  e degradação de MOX, com os resultados apresentados na Tabela 12.

Da mesma forma que na FC, os ensaios de FT apresentaram os melhores resultados em  $C_0$  de 5 mg/L, vazão de 5 L/min e durante o verão. Considerando que a FT utiliza somente radiação UV, a molécula de MOX necessita absorver fótons para realização de quebra direta ou gerar espécies eletronicamente excitadas que podem transferir elétrons para aceptores presentes no meio, formando radicais livres para sua degradação (ARDILA et al., 2019). Dessa forma, a redução da vazão de 15 L/min para 5 L/min, deixou as moléculas de MOX mais expostas aos fótons, pois a vazão de solução contendo MOX que passa pelos tubos de vidro é diretamente proporcional à velocidade de passagem. Ou seja, a solução passando pelos tubos de forma mais lenta aumenta a exposição das moléculas de MOX a UV e essa redução de vazão em todos os ensaios, exceto em FTs B, pode ter favorecido a FT.

Tabela 12 – Parâmetros de processo dos ensaios de fotólise solar

Ensaio	$C_0$ (mg/L) / Vazão (L/min)	Faixa de $T_{sol}$ (°C)	Estação do ano	Faixa de radiação (W/m <sup>2</sup> )	$pH_i$	$pH_f$	Degradação de MOX (%)
FTs A	5/5	20-49	Verão	10,2-41,8	6,36±0,05	7,14±0,23	88,54±2,32
FTs B	75/15	12,5-26,5	Inverno	7,8-20,3	5,55±0,15	5,38±0,02	2,9±0,99
FTs C	5/5	25±1	Primavera	3,45-52,2	7±0,15*	7,1±0,71	63,07±1,9
FTs D	5/5	16-35	Outono	0,18-26,25	6,0±0,14	5,35±0,47	50,78±7,7
FTs E	5/5	21-32,5	Inverno	1,9-12	6,83±0,01**	6,59±0,06	58,09±4,67
FTs F	5/5	24-40,5	Verão	4,3-66,8	6,23±0,1	5,19±0,16	72,06±4,6
FTs G	5/5	25±1	Verão	4,9-62,33	6,92±0,23**	6,41±0,01	74,81±0,78

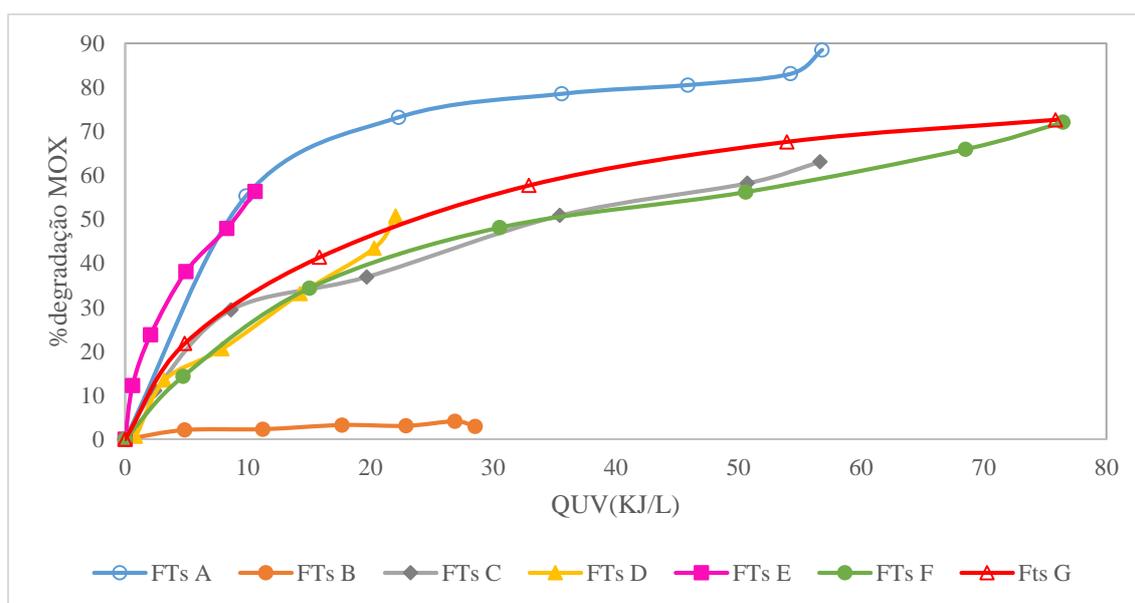
\* pH ajustado em 10; \*\* pH ajustado em 7

Um fator importante na reação de FT é a quantidade de fótons incidentes sobre a superfície do reator, que está representada em termos de  $Q_{uv}$ , na Figura 26. Os ensaios

realizados na primavera/verão apresentaram maior  $Q_{UV}$ , sendo eles FTs A, FTs C, FTs F e FTs G que, conseqüentemente, apresentaram maior % de degradação de MOX, tais como  $88,54 \pm 2,32$  %,  $63,07 \pm 1,9$  %,  $72,06 \pm 4,6$  % e  $74,81 \pm 0,78$  %, respectivamente.

O ensaio FTs E foi realizado no solstício de inverno na Serra Gaúcha, dia em que o sol atinge a maior distância em relação ao plano que passa a linha do Equador e a degradação de MOX foi  $58,09 \pm 4,67$  %. De forma inversa, FTs G aconteceu no solstício de verão, com demais condições semelhantes ao FTs E e obteve  $74,81 \pm 0,78$  % de degradação. A maior degradação de MOX em ensaios realizados no verão pode estar associada à maior quantidade de fótons incidentes que são provenientes da radiação UV-A e UV-B e também da luz visível. Adicionalmente, no verão há maior incidência de radiação solar UV-B, que possui menor comprimento de onda e, conseqüentemente, possui fótons com maior energia, que podem intensificar a degradação.

Figura 26 – Percentual de degradação de MOX com relação à energia acumulada em ensaios de fotólise solar



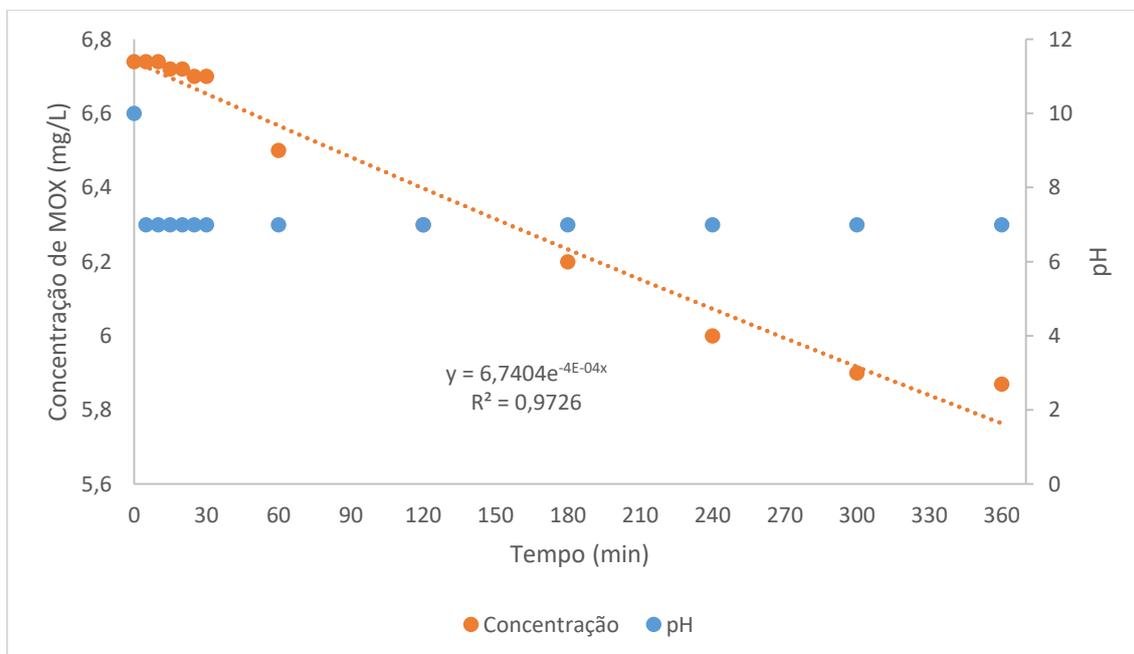
Esse resultado mostra o afirmado por Cabrera Reina e colaboradores (2020), de que a eficiência do tratamento solar está relacionada às condições ambientais, pois depende dos níveis de radiação solar e, conseqüentemente, é altamente influenciada pela localização geográfica da planta. Além das condições diárias, os níveis de UV incidentes dependem de parâmetros como latitude, longitude e estação do ano (CORRÊA, 2015).

Dessa forma, esse tipo de tratamento pode ser utilizado em larga escala para remoção de CPE de águas e efluentes, podendo apresentar resultados ainda mais

relevantes em regiões do Brasil como o Norte e Nordeste, que estão próximas à linha do Equador e que apresentam maior disponibilidade anual de radiação solar, alcançando níveis extremos de UV até no inverno. Na região sul, onde foram realizados os experimentos, os níveis de UV são considerados médios a altos mesmo no inverno (CORRÊA, 2015). Também, a viabilidade de uso dos reatores do tipo CPC já foi comprovada em locais com menor disponibilidade de radiação como na Europa, em países como a Espanha, por exemplo (CARBAJO et al., 2016; DAVIDIDOU et al., 2018; MALATO et al., 2016).

O percentual de degradação na condição FTs C foi o menor dentre os ensaios com elevada  $Q_{uv}$ , e isso pode estar associado ao ajuste do  $pH_i$ . O  $pH_i$  da solução contendo MOX foi ajustado para 10 pela adição de NaOH 0,1 M, visto que Van Doorslaer e colaboradores (2011) observaram uma FT máxima de degradação de MOX nessa faixa de pH. No entanto, antes da introdução das soluções no reator CPC, o pH já era neutro, o que pode representar uma desprotonação imediata da molécula de MOX. Devido a este resultado, em escala de laboratório, foi realizado estudo da variação da concentração de MOX com relação ao tempo em pH 10, sem radiação, com resultado apresentado na Figura 27.

Figura 27 – Variação da concentração de MOX e do pH com relação ao tempo



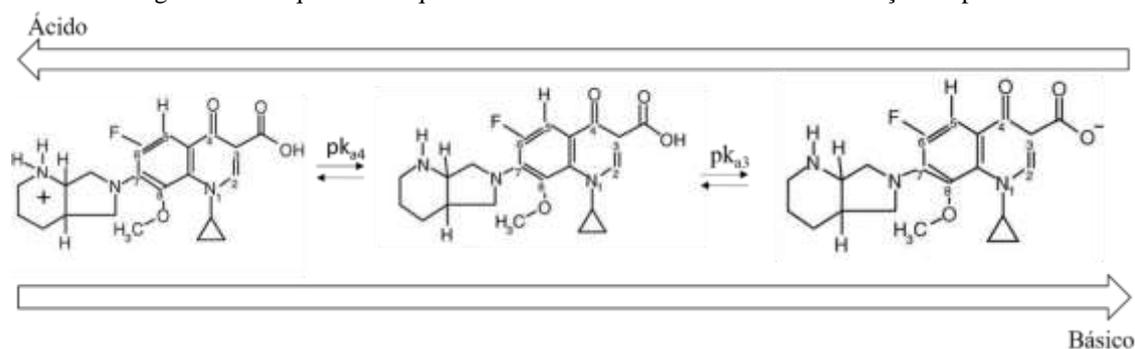
Em 5 min, o pH foi reduzido de 10 para 7 e se manteve estável nessa faixa durante os 360 min de ensaio. Já a  $C_{MOX}$  reduziu e a curva de redução da concentração assumiu

comportamento exponencial ( $R^2 = 0,9726$ ), mostrando tendência à estabilidade. Esse comportamento não se trata de fotodegradação e está relacionado com a estabilidade química do composto em determinado pH.

MOX possui dois sítios de protonação (um grupo básico na posição 7 - fração diazabicyclononil e um grupo ácido na posição 3 - carboxílico). O valor de  $pK_{a3}$ , mais baixo, é associado ao grupamento ácido carboxílico, enquanto o segundo  $pK_{a4}$ , é atribuído à amina terciária básica (Figura 21). Com a alteração de pH, a molécula pode sofrer várias reações de protonação e desprotonação (AHMAD et al., 2014; LANGLOIS et al., 2005).

Quando preparamos uma solução contendo MOX, o pH da solução é naturalmente ácido, o grupamento básico fica protonado e o grupo carboxila fica não ionizado (CUPRYS et al., 2018; ZHOU et al., 2018). Nesse estado, MOX assume carga predominantemente positiva. À medida que se eleva o pH da solução com adição de hidróxido, ocorre a dissociação do hidrogênio do grupo ácido (com menor  $pK_a$ ) da posição carboxílica (ficando,  $COO^-$ ). O grupo básico é a base mais forte e, portanto, recebe  $H^+$  do grupo ácido (ficando,  $NH_2^+$ ) formando zwitterion ( $NH_2^+$  e  $COO^-$ ), Figura 28. Dessa forma, o pH da solução reduz imediatamente para a faixa da neutralidade, em que MOX exhibe estabilidade máxima, devido à maior fração das formas zwitteriônica e neutra (AHMAD et al., 2014).

Figura 28 – Esquema de equilíbrio do zwitterion de MOX com a variação de pH.



Pelo mesmo motivo, outros autores (AHMAD et al., 2014; VAN DOORSLAER et al., 2011) informam que ensaios de FT apresentam melhores percentuais de degradação de MOX em pH extremos. Visto que, considerando a especiação, na faixa de pH entre 6,3 e 9,2 predominam cargas zwitteriônicas, sendo o pico máximo em pH 7,75 (Figura 19). Abaixo de 6,3 e acima de 9,2 predominam cargas positivas e negativas, respectivamente, e ambas as espécies são mais suscetíveis a fotodegradação (AHMAD et al., 2014).

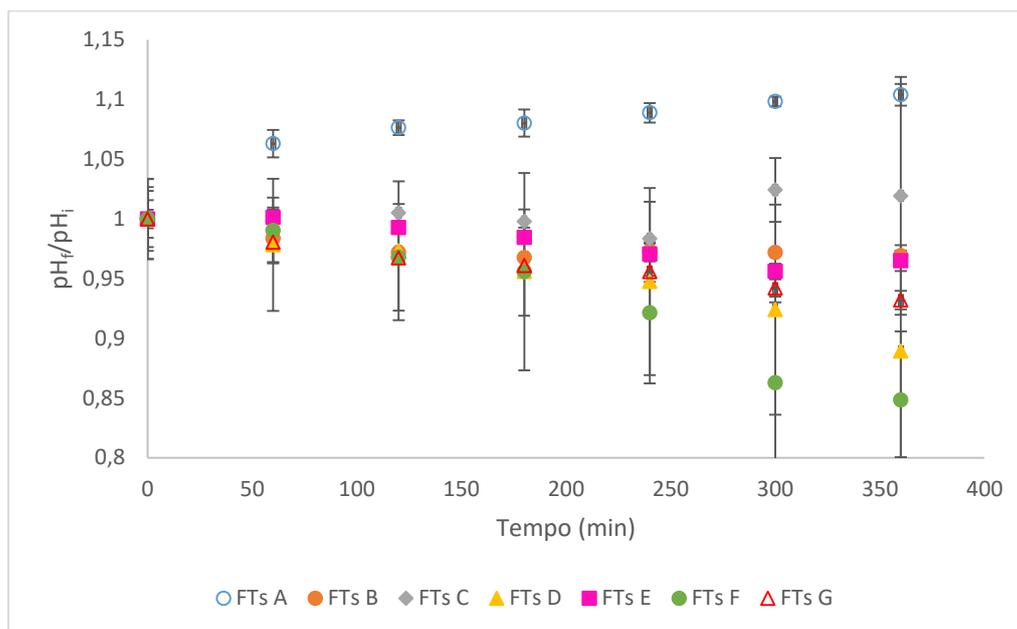
Dessa forma, as rotas de degradação sob diferentes condições de pH dependem do estado de protonação da molécula (ZHANG et al., 2019). Ahmad e colaboradores (2014), observaram em ensaios de FT de MOX em solução aquosa que a fotodegradação em pH alcalino é cerca de três vezes mais rápida do que em pH ácido, o que poderia ter relação com o explicado acima. Os autores também observaram maior quantidade de produtos de transformação em pH ácido pois ocorrem mais reações intermediárias e os autores relacionaram com a especiação do composto. De forma similar, Zhou e colaboradores (2018), compararam a quantidade de produtos de transformação em pH ácido e neutro. Como na neutralidade as reações contendo MOX são mais lentas devido à estabilidade do composto, nessa faixa de pH, o número de produtos de transformação foi mais elevado do que em pH ácido.

Zhang e colaboradores (2019) observaram que esse comportamento é similar para todas as FQ. FQ catiônicas (pH ácido) sofrem clivagem direta do anel no grupo 7 enquanto que em pH neutro, existem reações intermediárias. Mas nas FQ aniônicas (pH alcalino), a degradação depende da estrutura de cada FQ.

Para comparação das alterações de pH entre as condições experimentais, a razão  $pH_f / pH_i$  com relação ao tempo foi plotada, Figura 29. Considerando que os ensaios FTs F *versus* FTs G e FTs D *versus* FTs E foram realizados em condições semelhantes de vazão,  $C_0$  e estação do ano, foi possível comparar a razão  $pH_f / pH_i$  com o percentual de degradação. O ensaio FTs F apresentou a redução da razão  $pH_f / pH_i$  mais ampla dentre todos os ensaios de FT. Esse ensaio não teve  $pH_i$  ajustado, apresentando degradação de MOX de  $72,06 \pm 4,6$  %. O ensaio FTs G foi realizado com  $pH_i$  ajustado em 7 e apresentou degradação similar ( $74,81 \pm 0,78$  %), mas a redução da razão  $pH_f / pH_i$  foi menor.

Comportamento análogo foi observado para os ensaios FTs D *versus* FTs E. FTs E, com  $pH_i$  ajustado, apresentou redução da razão  $pH_f / pH_i$  menor do que FTs D sem  $pH_i$  ajustado. FTs E e FTs D apresentaram percentual de degradação de MOX,  $58,09 \pm 4,67$  % e  $50,78 \pm 7,7$  %, respectivamente.

Como observado anteriormente, a menor redução de  $pH_i$  nos ensaios na faixa da neutralidade pode estar associada à maior estabilidade do composto, quando comparado a solução em pH ácido. No entanto, a FT ocorreu da mesma forma e isso pode representar diferentes rotas de degradação nos ensaios realizados.

Figura 29 – Razão  $pH_f/pH_i$  com relação ao tempo nos ensaios de fotólise solar

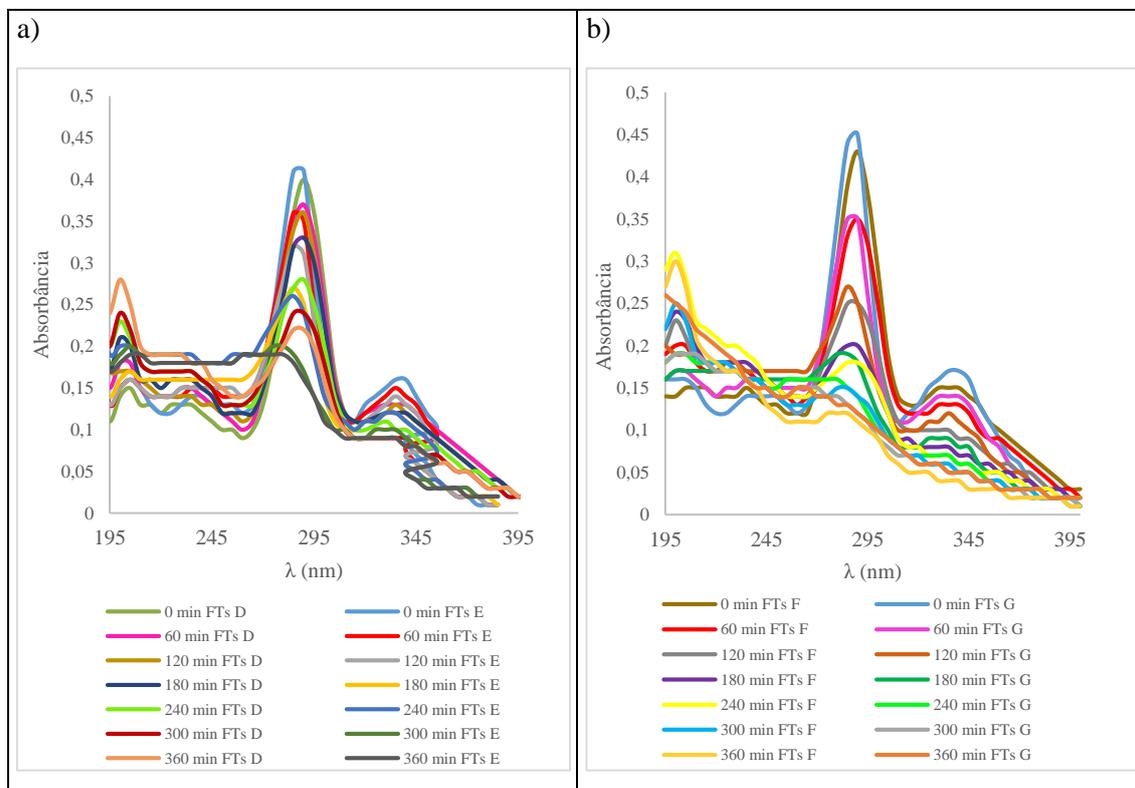
De acordo com Langlois e colaboradores (2005), o grupo ácido de MOX tem um espectro de absorção molecular, via espectroscopia, morfologicamente distinguível de sua base conjugada, o que foi possível observar comparando-se os ensaios FTs D *versus* FTs E e FTs F *versus* FTs G, na Figura 30a e Figura 30b, respectivamente. Da mesma forma que Langlois e colaboradores (2005), o pico de absorção de MOX é deslocado para a direita quanto mais ácida for a solução, neste caso, as soluções FTs D e FTs F, que ficaram com o pico deslocado para direita por serem mais ácidas. Assim, provavelmente, na comparação dos ensaios realizados (FTs D *versus* FTs E e FTs F *versus* FTs G), devido ao pH, as reações de MOX podem ter seguido rotas de degradação diferentes, podendo formar produtos de transformação diferentes. Por exemplo, em FTs E e FTs G, a partir dos 300 min, não é possível observar claramente o pico de absorção característico de MOX. Isso pode ter relação, inclusive com alguma reação com NaOH utilizado para o ajuste do pH nesses ensaios.

A identificação dos produtos de transformação não foi realizada neste estudo, mas para esclarecimento das reações de degradação, ensaios de espectroscopia de massa necessitariam ser realizados.

Ao contrário dos outros ensaios de FT, FTs A e FTs C apresentaram aumento na razão  $pH_f/pH_i$  (Figura 29). No entanto, em FTs C, os dados apresentaram desvio padrão elevado e o ensaio parece não ter apresentado maior variação de pH ( $pH_i = 7 \pm 0,15$  e

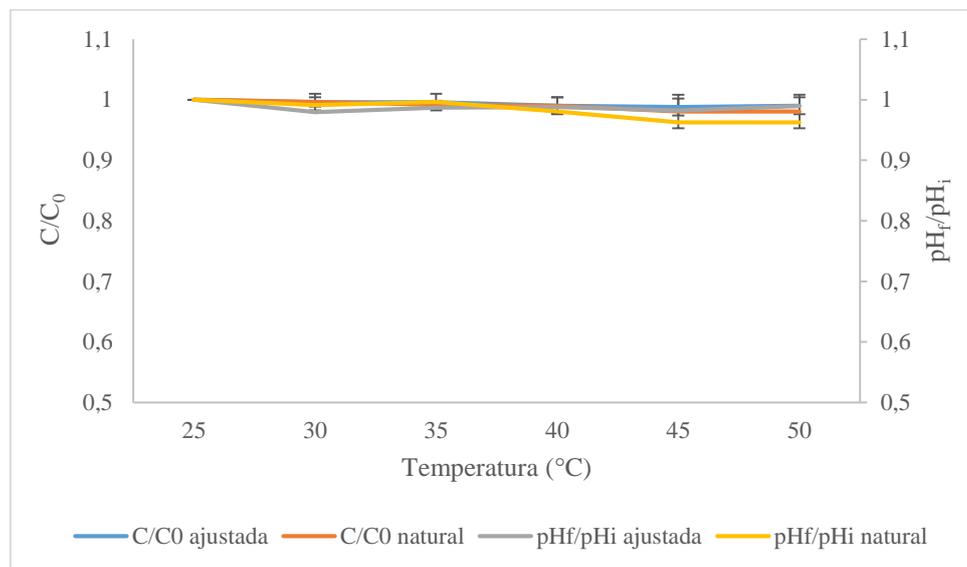
$\text{pH}_f = 7,1 \pm 0,71$ ), que pode estar atribuído, como explicado anteriormente, à estabilidade do composto nessa faixa de pH.

Figura 30 – Espectro de absorção molecular de MOX com relação do tempo, para os ensaios: a) FTs D versus FTs E; b) FTs F versus FTs G



Já em FTs A houve aumento da razão  $\text{pH}_f / \text{pH}_i$ , e o pH variou de  $6,36 \pm 0,05$  até  $7,14 \pm 0,23$ , comportamento diferente de FTs F realizado em condições semelhantes de  $C_0$ , vazão, estação ao ano e  $\text{pH}_i$ . Observou-se uma maior elevação na  $T_{\text{sol}}$  no ensaio FTs A, atingindo  $49^\circ\text{C}$ . Devido a este resultado, em escala de laboratório, foi realizado aquecimento das soluções contendo MOX de  $25^\circ\text{C}$  até  $50^\circ\text{C}$ , no pH natural do composto e em pH ajustado em 7. Dessa forma, foram monitoradas as razões  $C / C_0$  e  $\text{pH}_f / \text{pH}_i$  das soluções com a elevação da temperatura. Os resultados estão apresentados na Figura 31, e, com o aumento da temperatura, a solução em pH natural reduziu o pH (0,2) e da concentração de MOX (0,4), a partir de  $40^\circ\text{C}$ . Contudo, essa redução fica compreendida dentro do desvio padrão das amostras.

Figura 31 – Avaliação das razões  $C/C_0$  e  $pH_f/pH_i$  em soluções contendo MOX em pH natural e ajustado com relação ao aumento da temperatura



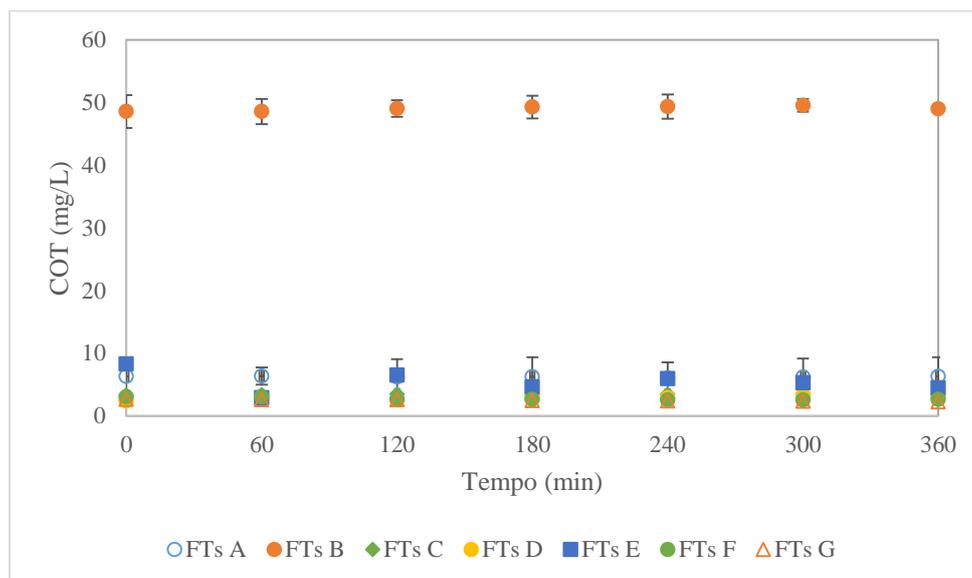
Assim sendo, a temperatura não aparentou apresentar forte influência nos resultados em escala de laboratório e nem durante os ensaios no reator CPC. Comparando-se FTs G realizado com  $T_{sol}$  controlada em  $25 \pm 1$  °C e FTs F em que a  $T_{sol}$  variou de 24-40,5 °C, a degradação de MOX foi similar (~74%). Como dito anteriormente, FTs G e FTs F, aparentam ter rota de degradação diferente mas a temperatura não parece ter influenciado nos processos.

Zhang e colaboradores (2019) também concluíram em seu estudo que a temperatura da solução não afeta diretamente a fotodegradação de FQ e fatores como intensidade de radiação e microespecação do composto apresentam maior influência.

Diante do exposto, não foi possível explicar o resultado observado no experimento FTs A (maior degradação e elevação de pH) e esse resultado pode ser relacionado com algum erro experimental. Também, a elevação de pH em FT não foi observada em outro estudo presente na literatura pois, para a elevação do pH durante a degradação, a molécula de MOX necessitaria a liberação de algum  $OH^-$ . E, como explicado anteriormente, por MOX ser um ácido fraco, apresenta tendência de liberação de  $H^+$  durante sua degradação.

Nos ensaios FTs também não foi observada mineralização de MOX, Figura 32. Portanto, a degradação de MOX observada indica a transformação do composto em produtos de degradação, resultado similar ao observado por estudos anteriores (STURINI et al., 2012; ZHANG et al., 2019).

Figura 32 – Carbono Orgânico Total para os ensaios de fotólise solar



Vários autores identificaram os produtos de transformação de MOX provenientes das reações de FT (AHMAD et al., 2014; STURINI et al., 2012; VAN DOORSLAER et al., 2015a; ZHOU et al., 2018). No entanto, as rotas de degradação dependem da forma como a fotodegradação foi realizada, em termos de intensidade de radiação, reator utilizado, pH da solução e matriz aquosa. Dessa forma, uma rota de degradação conhecida na FT de MOX, em pH ácido e alcalino é a hidroxilação e foto-oxidação do anel pirrol e oxidação do anel piperidina e isso é seguido pela quebra da cadeia lateral de diazabicyclononano, localizado no grupo 7 da molécula (AHMAD et al., 2014).

Quando se compara a FT com a FCi solar, Tabela 13, em condições de  $C_0$ , vazão, estação do ano, radiação e pH semelhantes (condições D, E e F) é possível se observar que, embora a FC tenha apresentado melhores resultados de degradação de MOX, a FT é o processo de fotodegradação predominante no interior do reator CPC testado. Na melhor condição, FTs F e FCis F apresentaram  $72,06 \pm 4,6\%$  e  $76,68 \pm 5,12\%$  de degradação de MOX, respectivamente. Como dito anteriormente, o formato da placa imobilizada pode ter afetado os processos de passagem de radiação e fotoativação do catalisador.

Do ponto de vista operacional e econômico, a FT é o processo de menor custo quando comparado à FC, pois não gera custos adicionais com compra, operação e recuperação de catalisadores, o que possibilita sua utilização em maior escala.

Tabela 13 – Comparativo entre fotólise e fotocatalise solar

Ensaio	C <sub>0</sub> (mg/L)/ Vazão (L/min)	Estação do ano	Faixa de radiação (W/m <sup>2</sup> )	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	Degradação de MOX (%)
FTs D	5/5	Outono	0,18-26,25	6,0±0,14*	5,35±0,47	50,78±7,7
FCis D	5 / 5	Outono	4,7-35,2	5,45±0,2*	4,78±0,67	64,59±1,92
FTs E	5/5	Inverno	1,9-12	6,83±0,01**	6,59±0,06	58,09±4,67
FCis E	5 / 5	Inverno	4,1-30,2	6,78±0,39**	6,39±0,13	65,49±2,94
FTs F	5/5	Verão	4.3-66.8	6,23±0,1*	5.19±0,16	72,06±4,6
FCis F	5 / 5	Verão	4,5-63,4	6,3***	5,08±0,11	76,68±5,12

\*pH natural; \*\*pH ajustado em 7; \*\*\*pH ajustado em 6,3

### 5.2.2 Fotólise com UV artificial

Os ensaios de FTa foram realizados comparando-se apenas C<sub>0</sub> e os parâmetros de processo monitorados estão apresentados na Tabela 14.

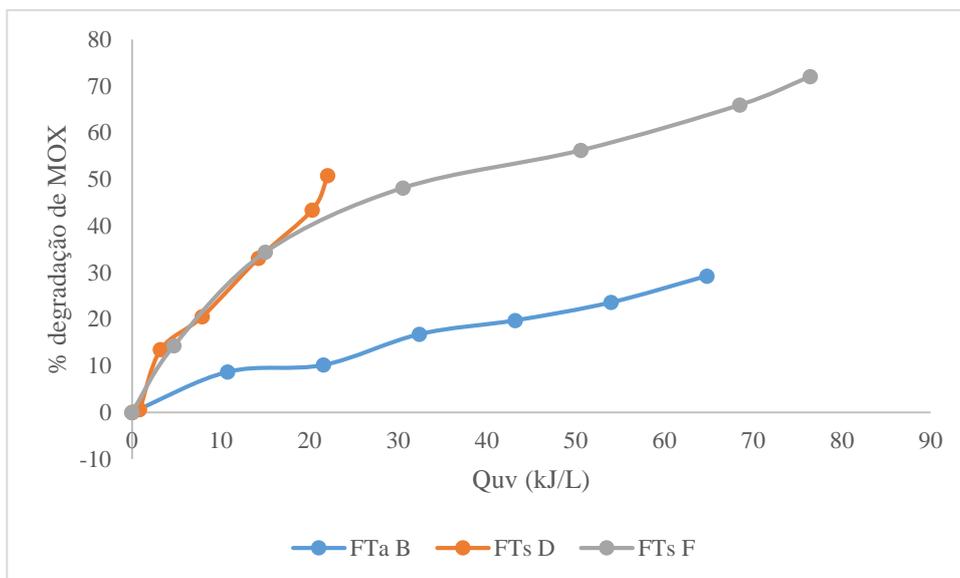
Da mesma forma que para os ensaios FCs, FCia e FTs, os resultados apresentaram melhor eficiência de degradação para menor C<sub>0</sub>, sendo que não houve degradação em FTa A e 29,25±13 % em FTa B. A redução da C<sub>0</sub> permite que o fóton possa atravessar a solução e seja absorvido pela molécula de MOX realizando FT. Além do fator C<sub>0</sub>, a degradação apresentada em FTa B pode ser atribuída à radiação direta da lâmpada UV-A sobre os tubos de vidro, pois, conforme explicado em FCia, a radiação difusa é pouco gerada devido à configuração do reator e a potência da lâmpada utilizada.

Tabela 14 – Parâmetros de processo dos ensaios de fotólise artificial.

Ensaio	C <sub>0</sub> (mg/L) / Vazão (L/min)	Faixa de T <sub>sol</sub> (°C)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	Degradação de MOX (%)
FTa A	75 / 5	26-35,5	5,24±0,02	5,13±0,11	0
FTa B	5 / 5	24-36	6,06±0,01	5,44±0,3	29,25±13

Foi realizada a comparação da Q<sub>UV</sub> e do percentual de degradação de MOX de FTa B com FTs D e FTs F, que foram ensaios com C<sub>0</sub>, vazão, T<sub>sol</sub> e pH<sub>i</sub> semelhantes, Figura 33.

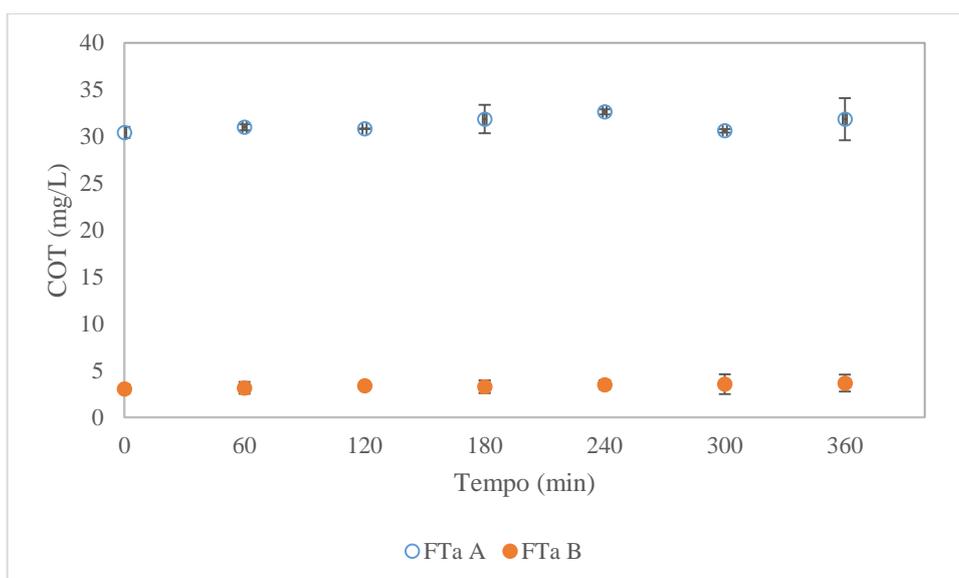
Figura 33 – Comparativo da energia acumulada com o percentual de degradação de MOX em fotólise artificial e solar



É possível se observar que FTs D apresentou menor  $Q_{uv}$  que o ensaio com radiação artificial e apresentou maior degradação de MOX. Em 20 kJ/L de  $Q_{uv}$  degradou-se ~10% de MOX em FTa B, ~40 % em FTs D e ~ 43 % em FTs E. Dessa forma, é possível constatar que a diferença no percentual de degradação solar pode ser atribuída à radiação difusa e a outras radiações além da UV-A, como a UV-B e luz visível.

Da mesma forma que em FTs, na FTa também não houve mineralização do MOX (Figura 34).

Figura 34 – Carbono Orgânico Total para os ensaios de fotólise artificial

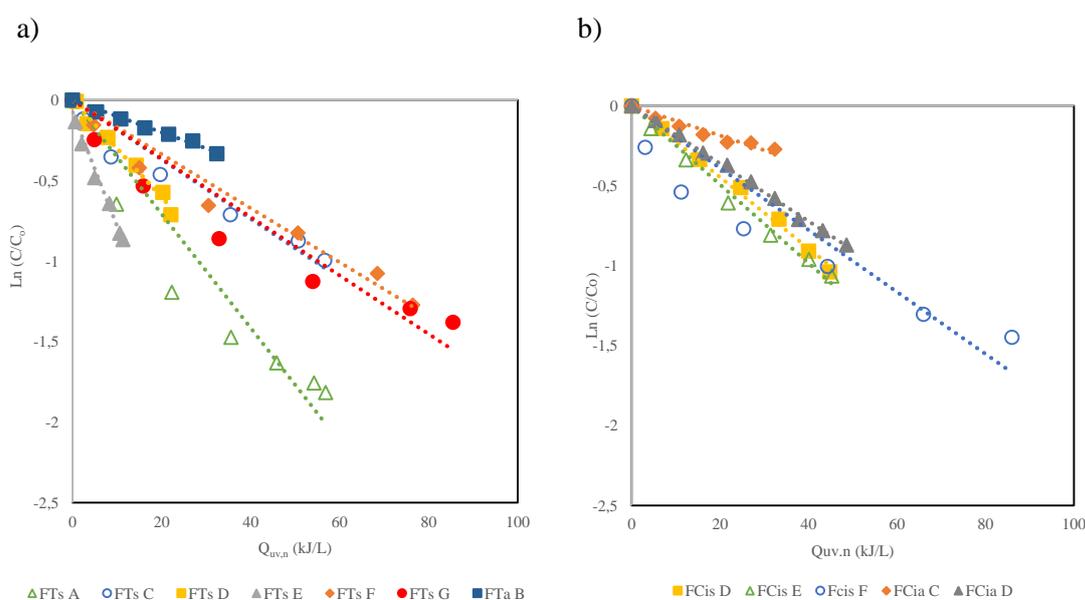


Van Doorslaer e colaboradores (2011) observaram que MOX é mais resistente à FT do que outra FQ, ciprofloxacino sob radiação UV-A. Os autores atribuem a maior fotoestabilidade de MOX ao grupo metóxi da posição 8 do anel da quinolona. Ainda, os autores apontam que por MOX ser fotoestável, é menos propenso à degradação autossensibilizada. Dessa forma, a FT de MOX obtida nos ensaios em reator solar pode ter sido realizada via FT direta e indireta.

### 5.3 Cinética de degradação

Muitos estudos utilizando reatores solares normalmente apresentam decaimento exponencial obedecendo, portanto, à cinética de primeira ordem (MARTÍNEZ-COSTA; MALDONADO RUBIO; LEYVA-RAMOS, 2020; SALGADO-TRÁNSITO et al., 2015). Nos ensaios realizados, foram plotados os resultados com percentual de degradação de MOX maiores do que 20 % e observou-se que, tanto na FT quanto na FC, os decaimentos  $C/C_0$  versus  $Q_{uv,n}$  apresentaram comportamento exponencial e a linearização está apresentada nas Figura 35a e 35b. Os valores de  $R^2$  para a aproximação linear confirmam a suposição de primeira ordem, que significa que ao elevarmos a  $C_{MOX}$ , a velocidade de reação aumenta proporcionalmente.

Figura 35 – Modelo de cinética de primeira ordem para todas as configurações experimentais empregadas: a) fotólise; b) fotocatalise



Para quantificar as diferenças entre curvas de linearização, os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as constantes de reação de primeira ordem ( $k'$  em L/kJ) foram

determinados e estão listados na Tabela 15. Para a FT, a maior  $k'$  foi em FTs E, sendo 0,0793 L/kJ. Esse ensaio foi realizado no solstício de inverno e apresentou a menor  $Q_{uv}$  dentre todos os experimentos. Enquanto a menor  $k'$  foi observada em FTa B, como 0,01 L/kJ, ensaio de FT que apresentou o menor percentual de degradação de MOX.

FCis E apresentou o maior valor de  $k'$  (0,0246 L/kJ) dentre os ensaios de FC. Este foi análogo ao valor de  $k'$  de FCis D (0,0223 L/kJ) em que ambos os ensaios apresentaram semelhante percentual de degradação de MOX. FCia C, ensaio de FC com menor degradação de MOX, apresentou o menor  $k'$  (0,0093 L/kJ).

Tabela 15 – Constante de primeira ordem ( $k'$ ) e os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para os ensaios de fotodegradação de MOX

Processo	Ensaio	$k'$ (L/kJ)	$R^2$
Fotólise solar	FTs A	0,0354	0,866
	FTs C	0,0184	0,9279
	FTs D	0,03	0,9843
	FTs E	<b>0,0793</b>	0,9598
	FTs F	0,0168	0,9549
	FTs G	0,0182	0,8762
Fotólise artificial	FTa B	<i>0,01</i>	0,9887
Fotocatálise solar	FCis D	0,0223	0,9948
	FCis E	<b>0,0246</b>	0,9886
	FCis F	0,0194	0,8294
Fotocatálise artificial	FCia C	<i>0,0093</i>	0,9214
	FCia D	0,018	0,9979

Destques: **negrito** - maiores valores de  $k'$ ; *Itálico* - menores valores de  $k'$  na fotólise e fotocatalise.

Esses resultados mostram que nos menores percentuais de degradação de MOX, há menor  $k'$ , mas o inverso não acontece para maiores valores, o que pode indicar que outros fatores além do  $Q_{uv}$  influenciam na degradação de MOX.

#### 5.4 Ensaios de toxicidade

A eficácia de um processo fotomediado na remoção de um CPE baseada somente no percentual de degradação é considerada insuficiente, portanto a redução da toxicidade precisa ser avaliada por ensaios de toxicidade (MOUSSAVI et al., 2018). Nesse contexto, uma vez que não foi observada mineralização de MOX nos ensaios com reator CPC, produtos de transformação foram gerados e podem ser mais tóxicos que MOX

originalmente. Para identificar os produtos de transformação, ensaios de espectroscopia de massa podem ser realizados. No entanto, avaliar a toxicidade de cada produto não é prático ou viável (SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

Dessa forma, ensaios de toxicidade das soluções de MOX são necessários para complementar este estudo, uma vez que estudos avaliando a toxicidade desse composto na água ainda são escassos. Foi testada a solução da condição experimental FCis D, que obteve um dos melhores resultados de FC ( $64,59 \pm 1,91\%$ ). Realizaram-se bioensaios de toxicidade aguda, citotoxicidade e genotoxicidade utilizando *L. sativa* e *A. cepa* antes (A) e depois (D) do tratamento FCis D. Também, para melhor a compreensão da toxicidade aguda, foram testadas amostras com elevada concentração (HC) de MOX.

O grau de toxicidade foi avaliado por meio de três fatores: crescimento radicular, índice mitótico e frequência de alterações cromossômicas. No total, foram analisadas 2.925 unidades de raízes para CR, 50.000 células para IM e 10.000 células para FAC.

#### 5.4.1 Toxicidade aguda

Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados utilizando *L. sativa* e *A. cepa*, e o crescimento radicular relativo das sementes do grupo controle foram comparados estatisticamente utilizando o  $IC_{50}$ . O desvio padrão relativo abaixo da linha que representa o  $IC_{50}$  indica inibição do crescimento radicular e, conseqüentemente, toxicidade aguda (Figura 36).

Neste estudo, *L. Sativa* (Figura 36a) apresentou menor diferença no crescimento radicular para as amostras antes e após o tratamento no reator CPC do que *A. cepa* (Figura 36b). Indicando que as raízes de *A. cepa* foram mais sensíveis a soluções de MOX do que a semente de *L. sativa*.

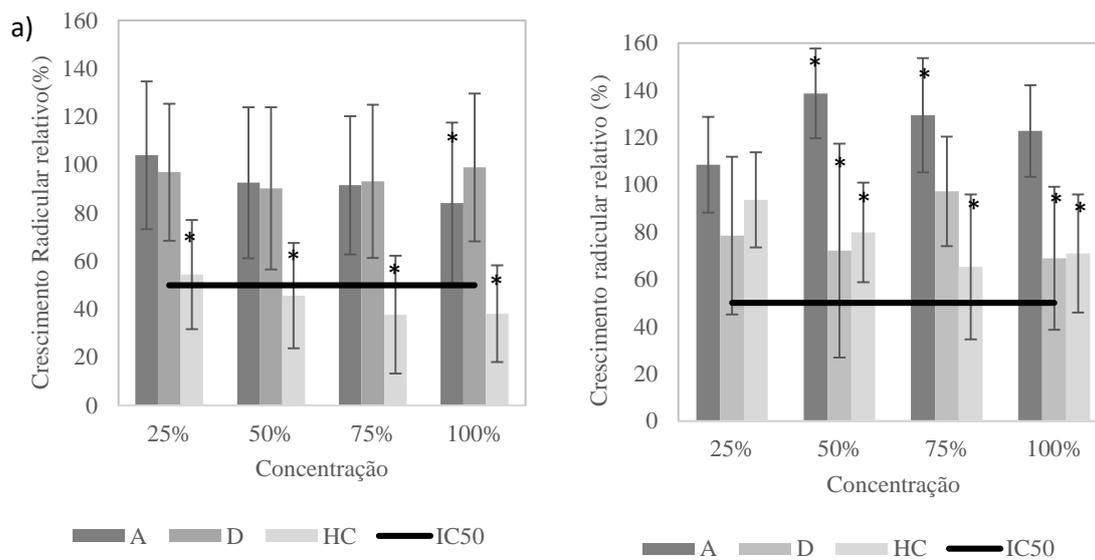
Para *L. sativa* todas as concentrações (A, D e HC) causaram inibição do crescimento da raiz. Em elevada concentração, diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,0001$ ) foi observada em todas as soluções de MOX e estando também abaixo do  $IC_{50}$ , indicando toxicidade aguda. Além disso, a amostra antes do tratamento (A 100 %) indicou diferença ( $p = 0,009$ ) para a inibição do crescimento da raiz, enquanto depois do tratamento não foi observada toxicidade aguda.

*L. sativa* é o organismo teste mais comumente aplicado para bioensaios de toxicidade aguda. Silveira et al. (2017), verificaram que as mudas de alface apresentam significativa sensibilidade (inibição do crescimento) a um maior número de compostos químicos do que as mudas de cebola. Heberle et al. (2019), também utilizando *L. sativa*

e *A. cepa* para a avaliação da toxicidade de um CPE, observou diferença significativa no crescimento apenas em *L. sativa*. Indicando que outros autores também encontraram diferença de toxicidade aguda entre esses organismos teste.

Figura 36 – Toxicidade aguda relativa ao grupo controle para as amostras A (antes) e D (depois) tratamento em reator CPC e HC (alta concentração) de MOX, em diferentes concentrações de exposição:

a) *L. sativa*; b) *A. cepa*; IC50 - concentração de inibição 50 %



\* Diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ).

Para *A. cepa*, foi encontrada diferença estatisticamente significativa para as concentrações B 50 % ( $p = 0,004$ ), A 50 % ( $p = 0,036$ ), A 100 % ( $p = 0,01$ ) e HC 50 % ( $p = 0,023$ ), HC 75 % ( $p = 0,0000105$ ) e HC 100 % ( $p = 0,00027$ ). A amostra não tratada (concentração de MOX = 5 mg/L) aumentou o crescimento radicular enquanto as amostras tratadas (concentração de MOX < 5 mg/L) e a solução de HC MOX tiveram redução de crescimento. Esse comportamento pode ser descrito como um exemplo de efeito *hormesis*, que é definido como uma relação dose-resposta a exposições tóxicas a agentes químicos, biológicos e físicos; causando resposta estimulatória em baixas doses, e resposta inibitória em altas doses (AGATHOKLEOUS; CALABRESE, 2019). Esse efeito já foi identificado em outros bioensaios, como por Mercado e Caleño (2020), que observaram *hormesis* para diferentes concentrações do herbicida glifosato. Semelhante a este estudo, Klauck e colaboradores (2017) relataram para uma solução orgânica, maior inibição do crescimento radicular de *A. cepa* após tratamento utilizando processos

oxidativos, indicando que o mesmo gerou produtos de transformação mais tóxicos que o da amostra original.

Nas plantas, o crescimento sustentado da raiz é controlado pelas atividades combinadas de divisão celular na zona meristemática e pelo alongamento celular que ocorre subsequentemente nas regiões mais próximas da ponta da raiz. As taxas de crescimento podem ser afetadas pela alteração de qualquer um desses processos (SHISHKOVA; ROST; DUBROVSKY, 2008). Nesse aspecto, o contato direto do tecido meristemático da raiz com uma solução tóxica pode causar um aumento da sensibilidade, influenciando na permeabilidade, produção de hormônios de crescimento e diferenciação celular (KUMMEROVÁ; KMENTOVÁ, 2004).

#### 5.4.2 Citotoxicidade e genotoxicidade

O crescimento radicular acelerado frequentemente não indica menor toxicidade. Em alguns casos, a divisão celular é conduzida por células doentes. Por isso, além da avaliação do crescimento radicular, é necessário avaliar as condições cromossômicas (genotoxicidade) e celulares (citotoxicidade) (KLAUCK et al., 2017).

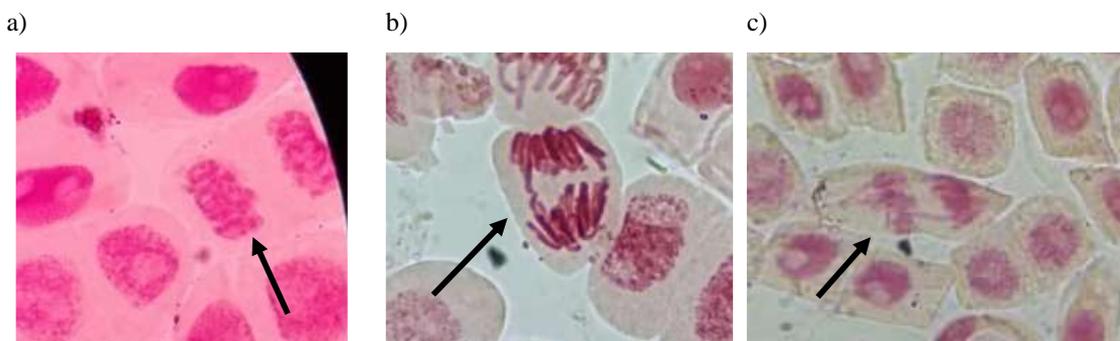
Na Figura 37a se mostra células da raiz de *A. cepa*, em soluções de MOX, em estado normal de divisão celular. Mudanças estruturais, como o retardo da separação cromossômica durante o processo de divisão celular em meristemas é considerado um efeito mutagênico (BRAGA et al., 2018). O atraso cromossômico foi observado em 81 % das células expostas em diferentes concentrações de MOX antes da FC (Figura 37b e 37c). Após o tratamento no CPC solar não foi observado atraso cromossômico.

O aumento significativo da quantidade de anomalias cromossômicas (Tabela 16) revelou que as soluções contendo MOX que não foram tratadas causaram perturbação na proliferação de células meristemáticas de *A. cepa*. Isso pode justificar o fato de as raízes terem continuado a crescer em *A. cepa*, devido ao alongamento das células pré-existentes.

Assim, ensaios de toxicidade com organismos que permitem uma avaliação de múltiplos parâmetros (toxicidade aguda, citotoxicidade e genotoxicidade), como é o caso de *A. cepa*, corroboram com uma avaliação mais completa. Dessa forma, pode se concluir que os efeitos citotóxicos e genotóxicos decorrentes da exposição ao MOX podem alterar o seu ciclo celular, incluindo a estimulação do crescimento, resultando em genotoxicidade (KLAUCK et al., 2017; SILVA et al., 2018).

A avaliação da citotoxicidade e genotoxicidade foi realizada apenas para *A. cepa*. O primeiro pode ser determinado com base na diminuição do índice mitótico e o segundo com o aumento das anormalidades cromossômicas.

Figura 37 – Células meristemáticas de *A. cepa* expostas a soluções contendo MOX: a) divisão celular normal; b) e c) atraso cromossômico



Neste estudo, foi observada redução do IM em todas as diluições antes do tratamento (A), Tabela 16. Porém, os valores encontrados não apresentaram significância ( $p > 0,05$ ) quando comparados ao grupo controle. A genotoxicidade foi exibida pela maior FAC antes do tratamento solar, diferindo significativamente em A 25 % ( $p = 0,0008430$ ), A 50 % ( $p = 0,0000083$ ) e A 75 % ( $p = 0,0006644$ ), quando comparado ao controle grupo.

Para a amostra A 100 %, não foi possível analisar o potencial genotóxico desta solução, devido à parada das células em divisão. Esta suspensão não indica a ausência de potencial mutagênico, pois a exposição a agentes genotóxicos promove aumento de mutações, afetando os mecanismos celulares e pode causar perda do controle celular, neoplasia, inibição do ciclo celular e apoptose celular (BOSIO; LAUGHINGHOUSE IV, 2012; LEME; MARIN-MORALES, 2009).

Resultados semelhantes foram observados por Klauck e colaboradores (2017) em exposição de raízes de *A. cepa* a lixiviado de aterro sanitário tratado por ozonização. Esses autores constataram que a divisão celular foi totalmente inibida em todas as diluições testadas, revelando o potencial mutagênico do lixiviado de aterro.

Em geral, os processos fotomediados podem ter um papel significativo no tratamento de águas de abastecimento e também de esgotos, não apenas para a remoção do composto original, mas também para a remoção da toxicidade mutagênica (SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

Tabela 16 – Citotoxicidade e genotoxicidade relativas ao grupo controle (C) para amostras de MOX A (antes) e D (depois) do tratamento em reator CPC para diferentes concentrações de exposição.

Concentrações	Citotoxicidade		Genotoxicidade	
	IM <sup>a</sup>	IM <sup>a</sup> relativo	FAC <sup>b</sup>	FAC <sup>b</sup> relativo
	$\bar{x} \pm DP^c$	(%)	$\bar{x} \pm DP$	(%)
C	56,5 ± 28,34	100	0,25 ± 0,5	100
A 25%	34 ± 35,02	60,18	6,2 ± 5,67*	2480*
A 50%	45,25 ± 11,70	80,09	17,75 ± 16,15*	7100*
A 75%	56,8 ± 16,86	100,53	9,2 ± 5,76*	3680*
A 100%	13,75 ± 6,65	24,34	n.p.	n.r.
D 25%	85,2 ± 27,11	80,53	0 ± 0	0
D 50%	74,25 ± 25,49	70,18	0,25 ± 0,5	25
D 75%	80,2 ± 24,26	75,80	0,6 ± 0,55	60
D 100%	81,75 ± 21,62	77,27	0 ± 0	0

\*Diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) com relação ao grupo controle (C)

<sup>a</sup> Índice Mitótico.

<sup>b</sup> Frequência de alterações cromossômicas

<sup>c</sup> média ± desvio padrão

n.r. = não realizado

Conforme observado no presente estudo, o tratamento de FCis D em reator solar CPC apresentou degradação de MOX em torno de 65%. A genotoxicidade foi eliminada para todas as concentrações, mostrando que os possíveis produtos de degradação gerados possuem toxicidade inferior ao produto original. Eficácia semelhante para esse tipo de processo foi indicada por Heberle e colaboradores (2019) relatando que o tratamento reduziu a genotoxicidade para um CPE.

Van Doorslaer e colaboradores (2015a) sugerem que os produtos de transformação gerados pela substituição da cadeia lateral da amina durante a degradação fotocatalítica resultam em uma diminuição na toxicidade de MOX. No entanto, no estudo dos autores, a inibição do crescimento de algas ainda foi detectada para soluções tratadas - das quais MOX foi removido abaixo de seu limite de detecção. Portanto, esses resultados indicam que os produtos de degradação não devem ser negligenciados na avaliação de toxicidade.

Além disso, o presente estudo mostrou que para avaliar a toxicidade aguda, as espécies vegetais *L. sativa* podem ser aplicadas de forma eficaz. Além disso, *A. cepa* fornece uma avaliação mais completa de toxicidade aguda, citotoxicidade e genotoxicidade.

## 6. CONCLUSÕES

Os ensaios de degradação de MOX utilizando reator solar CPC via FT e FC se mostraram eficientes na redução da concentração de MOX. Os resultados apontam a FT como processo fotomediado que apresentou maior degradação, alcançando  $74,81 \pm 0,78$  % de degradação, enquanto a FC utilizando catalisador imobilizado obteve  $76,68 \pm 5,12$  %, na sua melhor condição experimental.

O uso do  $\text{TiO}_2$  em forma suspensa apresentou elevados percentuais de remoção de MOX das soluções, 98,2 %. Entretanto, isso está associado à adsorção de MOX na superfície do catalisador e não ao processo de fotodegradação.

O pH é um dos parâmetros mais importantes nos processos, pois determina a especiação de MOX e sua interação eletrostática com o meio. A maior intensidade de radiação incidente no reator durante o verão elevou o percentual de degradação do MOX, enquanto a temperatura não pareceu influenciar no processo. Para melhorar o processo de degradação, a concentração de MOX e a vazão precisam ser ajustadas ao reator utilizado.

Em condições meteorológicas desfavoráveis, como dias chuvosos ou nublados, durante a noite e no inverno, o uso da lâmpada UV- A pode subsidiar com eficiência o processo de fotodegradação.

Após o tratamento FCis D eliminou-se a genotoxicidade para *A.cepa*. Esse resultado aponta a viabilidade de utilização desse processo pois geraram-se subprodutos de transformação menos tóxicos do que o composto original.

O uso da radiação solar em processos fotomediados é uma tendência de tecnologia limpa que vem crescendo em todo o mundo. Os resultados obtidos neste estudo mostram ser possível utilizar reator solar CPC para degradação de MOX. Dessa forma, se mostra viável a ampliação de escala para tratamento de águas. O processo de fotólise pode ser efetivamente implementado em larga escala, pois pode ser vantajoso economicamente, uma vez que não gera custos adicionais com compra, operação e recuperação de catalisadores.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar avaliação de toxicidade para as soluções tratadas em reator CPC solar via fotólise;
- Testar os processos de fotólise como tratamento complementar em águas de abastecimento;
- Avaliar diferentes distâncias da lâmpada em relação ao reator, para avaliar se com lâmpada pode ter radiação difusa ou apenas direta;
- Testar o uso do reator solar na degradação de MOX em outras regiões do país e comparar com os resultados deste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGATHOKLEOUS, E.; CALABRESE, E. J. Hormesis: The dose response for the 21st century: The future has arrived. **Toxicology**, v. 425, n. June, 2019.
- AHMAD, I. et al. Photodegradation of Moxifloxacin in Aqueous and Organic Solvents: A Kinetic Study. **Ageing International**, v. 15, n. 6, p. 1588–1597, 2014.
- AJONA, J. I.; VIDAL, A. The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results. **Solar Energy**, v. 68, n. 1, p. 109–120, 2000.
- AL-MAMUN, M. R. et al. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, 2019.
- ANJALI, R.; SHANTHAKUMAR, S. Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 246, n. January, p. 51–62, 2019.
- BABU, D. S. et al. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 696, p. 133961, 2019.
- BARMAN BALFOUR, J. A.; LAMB, H. M. Moxifloxacin: A review of its clinical potential in the management of community-acquired respiratory tract infections. **Drugs**, v. 59, n. 1, p. 115–139, 2000.
- BARNDÖK, H. et al. Degradation of 1,4-dioxane from industrial wastewater by solar photocatalysis using immobilized NF-TiO<sub>2</sub> composite with monodisperse TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 44–52, 2016.
- BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.
- BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. November 2015, p. 1393–1421, 2017.
- BOSIO, S.; LAUGHINGHOUSE IV, H. D. Bioindicator of Genotoxicity: The Allium cepa Test. **Environmental Contamination**, 2012.
- BRAGA, A. L. et al. Toxicogenetic study of omeprazole and the modulatory effects of retinol palmitate and ascorbic acid on Allium cepa. **Chemosphere**, v. 204, p. 220–226, 2018.
- BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3531–3555, 2018.

CABRERA REINA, A. et al. The influence of location on solar photo-Fenton: Process performance, photoreactor scaling-up and treatment cost. **Renewable Energy**, v. 145, p. 1890–1900, 2020.

CARBAJO, J. et al. Study of application of titania catalysts on solar photocatalysis: Influence of type of pollutants and water matrices. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 64–73, 2016.

CHALLIS, J. K. et al. Aquatic photochemistry of the sulfonamide antibiotic sulfapyridine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 262, p. 14–21, 2013.

CHALLIS, J. K. et al. A critical assessment of the photodegradation of pharmaceuticals in aquatic environments: Defining our current understanding and identifying knowledge gaps. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, v. 16, n. 4, p. 672–696, 2014.

CHEKIR, N. et al. A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 13, p. 8948–8954, 2017.

**Chemicalize**. Disponível em: <<https://chemicalize.com/app/calculation/moxifloxacin>>.

CHOWDHURY, P. et al. Direct UV photolysis of pharmaceutical compounds: Determination of pH-dependent quantum yield and full-scale performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, n. August 2019, p. 122460, 2020.

CORRÊA, M. D. P. Solar ultraviolet radiation: Properties, characteristics and amounts observed in Brazil and south America. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 90, n. 3, p. 297–313, 2015.

CUPRYS, A. et al. Fluoroquinolones metal complexation and its environmental impacts. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 376, p. 46–61, 2018.

DAVIDIDOU, K. et al. Photocatalytic degradation of bisphenol-A under UV-LED, blacklight and solar irradiation. **Journal of Cleaner Production**, v. 203, p. 13–21, 2018.

DE FARIA, L. A.; TRASATTI, S. Effect of composition on the point of zero charge of RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> mixed oxides. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 340, n. 1–2, p. 145–152, 1992.

DE LA CRUZ, N. et al. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1947–1957, 2012.

DE LA OBRA, I. et al. Microcontaminant removal in secondary effluents by solar photo-Fenton at circumneutral pH in raceway pond reactors. **Catalysis Today**, v. 287, p. 10–14, 2017.

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of**

**Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

FAGAN, R. et al. A review of solar and visible light active TiO<sub>2</sub> photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 2–14, 2016.

FERNÁNDEZ-PERALES, M. et al. Degradation of the diuretic hydrochlorothiazide by UV/Solar radiation assisted oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 257, n. December 2019, 2020.

FIORENTINO, A. et al. Simulating the fate of indigenous antibiotic resistant bacteria in a mild slope wastewater polluted stream. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 69, p. 95–104, 2018.

FITCH, K.; KATIE, K.; CHRISTINE, K. **Solar Radiation and Photosynthetically Active Radiation**. Disponível em: <<http://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/weather/photosynthetically-active-radiation/>>. Acesso em: 19 abr. 2020.

FORMOSINHO, S. J.; ARNAUT, L. G. **Cinética química: estrutura molecular e reatividade química**. [s.l.] Imprensa da Universidade de Coimbra, 2003.

GAR ALALM, M.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Comparison of solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. 55–63, 2015.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, I. et al. Disinfection of urban effluents using solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix. **Catalysis Today**, v. 240, n. PA, p. 30–38, 2015.

GE, L. et al. New insights into the aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: Direct photodegradation, hydroxyl-radical oxidation, and antibacterial activity changes. **Science of the Total Environment**, v. 527–528, p. 12–17, 2015.

HE, Y. et al. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalysis under simulated solar irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 132–141, 2016.

HEBERLE, A. N. A. et al. Phytotoxicity and genotoxicity evaluation of 2,4,6-tribromophenol solution treated by UV-based oxidation processes. **Environmental Pollution**, v. 249, p. 354–361, 2019.

HELALI, S. et al. Solar photocatalysis: A green technology for E. coli contaminated water disinfection. Effect of concentration and different types of suspended catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 276, p. 31–40, 2013.

HILLER, C. X. et al. Antibiotic microbial resistance (AMR) removal efficiencies by conventional and advanced wastewater treatment processes: A review. **Science of the Total Environment**, v. 685, p. 596–608, 2019.

HUBICKA, U. et al. Determination of photostability and photodegradation products of moxifloxacin in the presence of metal ions in solutions and solid phase. Kinetics and identification of photoproducts. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 11, n. 2, p. 351–357, 2012.

JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE, M. et al. Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solar photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 205–213, 2015.

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

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.

KLAUCK, C. R. et al. Evaluation of acute toxicity, cytotoxicity and genotoxicity of landfill leachate treated by biological lagoon and advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 6188–6193, 2017.

KUMMEROVÁ, M.; KMENTOVÁ, E. Photoinduced toxicity of fluoranthene on germination and early development of plant seedling. **Chemosphere**, v. 56, n. 4, p. 387–393, 2004.

LANGLOIS, M. H. et al. Protonation equilibrium and lipophilicity of moxifloxacin. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 37, n. 2, p. 389–393, 2005.

LASTRE-ACOSTA, A. M. et al. Direct and indirect photolysis of the antibiotic enoxacin: kinetics of oxidation by reactive photo-induced species and simulations. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4337–4347, 2019.

LEE, Y. R. et al. Complicated Intra-Abdominal Infections: The Old Antimicrobials and the New Players. **Drugs**, v. 75, n. 18, p. 2097–2117, 2015.

LEME, D. M.; MARIN-MORALES, M. A. Allium cepa test in environmental monitoring: A review on its application. **Mutation Research - Reviews in Mutation Research**, v. 682, n. 1, p. 71–81, 2009.

LEYDY KATHERINE ARDILA, P. et al. Which route to take for diclofenac removal from water: Hydroxylation or direct photolysis? **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 382, n. November 2018, p. 111879, 2019.

LI, Y. et al. Life cycle assessment of advanced wastewater treatment processes: Involving 126 pharmaceuticals and personal care products in life cycle inventory. **Journal of Environmental Management**, v. 238, n. July 2018, p. 442–450, 2019.

LI, Y.; NIU, J.; WANG, W. Photolysis of Enrofloxacin in aqueous systems under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and toxicity of photolysis products.

**Chemosphere**, v. 85, n. 5, p. 892–897, 2011.

LIAN, J. et al. UV photolysis kinetics of sulfonamides in aqueous solution based on optimized fluence quantification. **Water Research**, v. 75, p. 43–50, 2015.

LIMA, G. G. C. et al. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 22–27, 2014.

LOEB, S. K. et al. The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset? **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 6, p. 2937–2947, 2019.

LUO, Y. et al. **A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment** *Science of the Total Environment*, 2014.

MACHADO, K. C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138–146, 2016.

MAJEWSKY, M. et al. Antibacterial activity of sulfamethoxazole transformation products (TPs): General relevance for sulfonamide TPs modified at the para position. **Chemical Research in Toxicology**, v. 27, n. 10, p. 1821–1828, 2014.

MALATO, S. et al. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. **Catalysis Today**, v. 122, n. 1–2, p. 137–149, 2007.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 15–23, 2016.

MALESIC-ELEFTHERIADOU, N. et al. Removal of antibiotics in aqueous media by using new synthesized bio-based poly(ethylene terephthalate)-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Chemosphere**, v. 234, p. 746–755, 2019.

MARTÍNEZ-COSTA, J. I.; MALDONADO RUBIO, M. I.; LEYVA-RAMOS, R. Degradation of emerging contaminants diclofenac, sulfamethoxazole, trimethoprim and carbamazepine by bentonite and vermiculite at a pilot solar compound parabolic collector. **Catalysis Today**, v. 341, n. July 2018, p. 26–36, 2020.

MERCADO, S. A. S.; CALEÑO, J. D. Q. Cytotoxic evaluation of glyphosate, using *Allium cepa* L. as bioindicator. **Science of the Total Environment**, v. 700, p. 134452, 2020.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineering: Treatment and resource recovery**. 5th. ed. [s.l.] McGraw-Hill Professional, 2013.

- MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.
- MIRANDA-GARCÍA, N. et al. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO<sub>2</sub> in a solar pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, p. 294–301, 2011.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES AQUÁTICAS DO BRASIL: CENÁRIO ATUAL E ASPECTOS ANALÍTICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E REGULATÓRIOS. v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.
- MOREIRA, N. F. F. et al. Solar treatment (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-P25 and GO-TiO<sub>2</sub> photocatalysis, photo-Fenton) of organic micropollutants, human pathogen indicators, antibiotic resistant bacteria and related genes in urban wastewater. **Water Research**, v. 135, p. 195–206, 2018.
- MOUSSAVI, G. et al. The photochemical decomposition and detoxification of bisphenol A in the VUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Degradation, mineralization, and cytotoxicity assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 331, n. May 2017, p. 755–764, 2018.
- NASCIMENTO, R. F. et al. **Equilíbrio de adsorção**. [s.l: s.n.].
- NOGUERA-OVIEDO, K.; AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 242–251, 2016.
- ORTIZ DE GARCÍA, S. et al. Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain. **Science of the Total Environment**, v. 444, p. 451–465, 2013.
- PALMIERI, M. J. et al. Cytotoxic and phytotoxic effects of the main chemical components of spent pot-liner: A comparative approach. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 763, p. 30–35, 2014.
- PRABAVATHI, S. L. et al. Enhanced photoactivity of cerium tungstate-modified graphitic carbon nitride heterojunction photocatalyst for the photodegradation of moxifloxacin. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 14, p. 11434–11447, 2020.
- RANK, J.; NIELSEN, M. H. Genotoxicity testing of wastewater sludge using the *Allium cepa* anaphase-telophase chromosome aberration assay. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 418, n. 2–3, p. 113–119, 1998.
- REICHERT, G. et al. Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. **Environmental Pollution**, v. 255, 2019.
- RIBEIRO, J. P. et al. PRINCÍPIOS BÁSICOS. In: UNIVERSITÁRIA, I. (Ed.). . **Processos oxidativos avançados: Fundamentos e aplicações em matrizes**

**ambientais**. Fortaleza: [s.n.].

RODRIGUES-SILVA, C. et al. Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 868–885, 2014.

SAGGIORO, E. M. et al. Photo-decolorization and ecotoxicological effects of solar compound parabolic collector pilot plant and artificial light photocatalysis of indigo carmine dye. **Dyes and Pigments**, v. 113, p. 571–580, 2015.

SALGADO-TRÁNSITO, I. A. et al. Design of a novel CPC collector for the photodegradation of carbaryl pesticides as a function of the solar concentration ratio. **Solar Energy**, v. 115, p. 537–551, 2015.

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, n. July, p. 223–233, 2018.

SHISHKOVA, S.; ROST, T. L.; DUBROVSKY, J. G. Determinate root growth and meristem maintenance in angiosperms. **Annals of Botany**, v. 101, n. 3, p. 319–340, 2008.

SILVA, S. W. DA et al. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE. In: **SANEAMENTO AMBIENTAL E REÚSO DE ÁGUA: TÉCNICAS AVANÇADAS DE TRATAMENTO**. [s.l: s.n.]. p. 219–238.

SILVEIRA, G. L. et al. Toxic effects of environmental pollutants: Comparative investigation using *Allium cepa* L. and *Lactuca sativa* L. **Chemosphere**, v. 178, p. 359–367, 2017.

SNS, B. M. DO D. R. S. N. DE S. –. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: 25º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2019**. [s.l: s.n.]. SPASIANO, D. et al. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170–171, p. 90–123, 2015.

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**, n. April, p. 17–36, 2019.

STURINI, M. et al. Photolytic and photocatalytic degradation of fluoroquinolones in untreated river water under natural sunlight. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119–120, p. 32–39, 2012.

SUSHMA; KUMARI, M.; SAROHA, A. K. Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 228, n. September, p. 169–188, 2018.

US EPA, A. U. S. E. P. **Ecological Effects Test Guidelines Seed Germination / Root**

**Elongation Toxicity Test Public Draft.**, 1996.

VAN DER WEEËN, P. et al. Modeling the photocatalytic degradation of moxifloxacin by means of a stochastic cellular automaton. **Chemical Engineering Journal**, v. 188, p. 181–190, 2012.

VAN DOORSLAER, X. et al. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3–4, p. 540–547, 2011.

VAN DOORSLAER, X. et al. TiO<sub>2</sub> mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin: Operational variables and scavenger study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111–112, p. 150–156, 2012.

VAN DOORSLAER, X. et al. Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in water: Chemical transformation and ecotoxicity. **Chemosphere**, v. 119, p. S75–S80, 2015a.

VAN DOORSLAER, X. et al. Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in hospital effluent: Effect of selected matrix constituents. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 9–16, 2015b.

VELA, N. et al. Solar reclamation of wastewater effluent polluted with bisphenols, phthalates and parabens by photocatalytic treatment with TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> at pilot plant scale. **Chemosphere**, v. 212, p. 95–104, 2018.

WAMMER, K. H. et al. Direct photochemistry of three fluoroquinolone antibacterials: Norfloxacin, ofloxacin, and enrofloxacin. **Water Research**, v. 47, n. 1, p. 439–448, 2013.

WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. **Science of the Total Environment**, v. 701, p. 135023, 2020.

WANG, Z. et al. Preparation and photocatalytic properties of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanotube arrays. **Ceramics International**, v. 42, n. 12, p. 13664–13669, 2016.

WILKINSON, J. et al. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 954–970, 2017.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO Report on Surveillance of Antibiotic Consumption**. [s.l: s.n.].

XEKOUKOULOTAKIS, N. P. et al. UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1–2, p. 29–33, 2010.

YANG, Y. et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 596–597, p. 303–320, 2017.

ZHANG, Z. et al. Influence of chemical speciation on photochemical transformation of three fluoroquinolones ( FQs ) in water : Kinetics , mechanism , and toxicity of photolysis products. **Water Research**, v. 148, p. 19–29, 2019.

ZHOU, J. et al. Photodegradation of Moxifloxacin Hydrochloride Solutions under Visible Light Irradiation: Identification of Products and the Effect of pH on their Formation. **AAPS PharmSciTech**, v. 19, n. 3, p. 1182–1190, 2018.