



Ministério da Saúde

**FIOCRUZ**  
**Fundação Oswaldo Cruz**



ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA  
SERGIO AROUCA  
ENSP

Michelle Reis da Silva

**Degradação dos antibióticos ciprofloxacino, sulfametoxazol e tetraciclina por processos oxidativos avançados combinados usando resíduo da mineração**

Rio de Janeiro

2022

Michelle Reis da Silva

**Degradação dos antibióticos ciprofloxacino, sulfametoxazol e tetraciclina por processos oxidativos avançados combinados usando resíduo da mineração**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, da Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, na Fundação Oswaldo Cruz, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de concentração: Toxicologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Enrico Mendes Saggiaro.

Coorientador: Prof. Dr. Deivisson Lopes Cunha.

Rio de Janeiro

2022

O presente trabalho foi realizado com apoio de Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz) - Código de Financiamento 001.

S586d Silva, Michelle Reis da.  
Degradação dos antibióticos ciprofloxacino, sulfametoxazol e tetraciclina por processos oxidativos avançados combinados usando resíduo da mineração / Michelle Reis da Silva. -- 2022.  
151 f. : il. color.

Orientador: Enrico Mendes Saggiaro.  
Coorientador: Deivisson Lopes Cunha.  
Tese (Doutorado em Saúde Pública e Meio Ambiente ), Rio de Janeiro/RJ, 2022.  
Bibliografia: f. 131-151.

1. Antibióticos. 2. Fotocatalisadores. 3. Produtos da transformação. I. Título.  
CDD 615.329

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da Rede de Bibliotecas da Fiocruz com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecário responsável pela elaboração da ficha catalográfica: Glauce de Oliveira Pereira - CRB-7-5642  
Biblioteca de Saúde Pública

Michelle Reis da Silva

**Degradação dos antibióticos ciprofloxacino, sulfametoxazol e tetraciclina por processos oxidativos avançados combinados usando resíduo da mineração**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, da Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, na Fundação Oswaldo Cruz, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de concentração: Toxicologia Ambiental.

Aprovada em: 28 de setembro de 2022.

Banca Examinadora

Prof.<sup>a</sup> Dra. Daniele Maia Bila  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof.<sup>a</sup> Dra. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Cristina Canela  
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

Prof. Dr. Jaime Lopes da Mota  
Fundação Oswaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca

Prof.<sup>a</sup> Dr. Deivisson Lopes Cunha (Coorientador)  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Enrico Mendes Saggioro (Orientador)  
Fundação Oswaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca

Rio de Janeiro

2022

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar sempre comigo em todos os momentos, me fortalecendo e guiando o meu caminho.

A Nossa Senhora por passar sempre à frente em todas as situações com o seu amor de mãe.

Aos meus pais amados Gilson e Denyse por toda dedicação e amor que me permitiram chegar até aqui, por acreditarem sempre em mim, e por toda torcida e orações.

Ao meu amor, marido e amigo Marcelo pela grande ajuda, amor e compreensão nos meus momentos de nervoso, tristeza, ansiedade e desânimo.

Ao meu filho de coração Ricardo por tentar ajudar e compreender meus momentos de ausência.

As minhas filhas de quatro patas Sheeva e Mel pelo amor e companhia em todos os momentos.

A minha grande amiga e irmã de coração, Evelyn Guimarães pelas orações, e palavras de coragem e força em momentos tão difíceis.

As amigas “florzinhas” da minha turma da Fiocruz 2018 pela parceria e amizade tão importante durante a realização das disciplinas, e até hoje pela torcida e carinho.

Aos meus orientadores Enrico Mendes Saggiaro e Deivisson Lopes Cunha pela dedicação e ensinamentos essenciais na realização desse trabalho.

Aos professores da ENSP pela contribuição no meu crescimento acadêmico.

Aos pesquisadores Alexandre Della-Flora, Alessandro Dallegrove e Carla Sirtori da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela ajuda nas análises dos produtos da transformação dos antibióticos.

A Divisão de Metrologia de Materiais (DIMAT) do INMETRO na ajuda com as análises de caracterização realizadas nesse estudo.

A Fiocruz pelo apoio financeiro

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma na realização desse trabalho.

## RESUMO

A presença dos antibióticos no meio aquático tem se tornando uma grande preocupação para saúde mundial, devido ao seu uso frequente e indiscriminado, e suas potenciais propriedades e efeitos na geração de bactérias e genes de resistência. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a degradação dos antibióticos ciprofloxacino (CIP), sulfametoxazol (SMX) e tetraciclina (TET) utilizando um resíduo de mineração como fotocatalisador. Primeiramente na revisão integrativa da literatura, 138 trabalhos foram avaliados, sendo observado elevados percentuais de degradação dos antibióticos no sistema aquoso com o uso da fotocatalise heterogênea, principalmente usando os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2\text{-BiOCl}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{FeNi}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ , Ag e Cu, e  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ , sendo o pH um dos principais parâmetros que afetam a degradação dos antibióticos. Avaliando o efeito matriz, apenas 3 artigos realizaram esse tipo de avaliação, e quanto aos produtos da transformação (PTs), apenas um percentual de 12% dos artigos selecionados realizou a avaliação do possível mecanismo de reação envolvido na degradação dos antibióticos. No estudo de degradação dos antibióticos pelo resíduo de mineração, o material foi caracterizado, sendo observado um elevado percentual de ferro (69,97%) na análise elementar, e também predominância da espécie  $\text{Fe}^{+2}$ . A partir do delineamento do composto central rotacional (DCCR), os principais parâmetros que afetam a degradação dos antibióticos foram estudados, e entre os valores de pH avaliados foi observado melhores resultados de degradação dos antibióticos (89,8% CIP e SMX, e <LD TET) quando foi utilizado o pH = 3,4, confirmando a predominância das reações de Fenton e/ou foto-Fenton. Em efluente, foi observado uma redução de 11 e 19% no percentual de degradação do CIP e SMX, respectivamente, e <LD TET foi mantido quando foi utilizado efluente, indicando que não foi observado um efeito matriz considerável. As principais espécies reativas envolvidas na degradação para cada antibiótico foram avaliadas, sendo  $\text{HO}^\bullet$  para o SMX;  $\text{O}_2^\bullet$  e  $h^+$  para o CIP, e  $\text{O}_2^\bullet$  para o TET. No total, 12 PTs dos antibióticos foram identificados por LC-QTOF/MS utilizando um banco de dados construído com 80 PTs. Hidroxilações, desalquilação, desfluoração e hidrólise da ligação sulfonamida foram as reações mais frequentes que ocorreram durante a melhor condição do tratamento para o maior percentual de remoção dos antibióticos. O resíduo de mineração utilizado no presente estudo, revelou ser uma alternativa de baixo custo e eficiente na degradação fotocatalítica dos antibióticos CIP, SMX e TET nas condições selecionadas.

Palavras-chave: antibióticos; fotocatalisadores; produtos da transformação.

## ABSTRACT

The presence of antibiotics in the aquatic environment has become a major concern for global health, due to their frequent and indiscriminate use, and their potential properties and effects on the generation of bacteria and resistance genes. The objective of the present work was to evaluate the degradation of the antibiotics ciprofloxacin (CIP), sulfamethoxazole (SMX), and tetracycline (TET) using a mining residue as a photocatalyst. First, in the integrative literature review, 138 studies were evaluated, and high percentages of antibiotics degradation in the aqueous system were observed with the use of the photocatalysts TiO<sub>2</sub>-BiOCl, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/FeNi<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>/Au, Ag and Cu, and TiO<sub>2</sub>-rGO, with pH being one of the main parameters that affect the degradation of antibiotics. Evaluating the matrix effect, only 3 articles carried out this type of evaluation, and for the transformation products (TPs), only a percentage of 12% of the selected articles carried out the evaluation of the possible reaction mechanism involved in the degradation of the antibiotics. In the study of antibiotics degradation by the mining residue, the material was characterized with a high percentage of iron (69,97%) in the elemental analysis, and also a predominance of the Fe<sup>2+</sup> species. From the design of the central rotational compound (DCCR), the main parameters that affect the degradation of antibiotics were studied, and among the pH values evaluated, better results of antibiotics degradation were observed (89,8% CIP and SMX, and <LD TET) when pH = 3.4 was used, confirming the predominance of Fenton and/or photo-Fenton reactions. In effluent, a reduction of 11 and 19% was observed in the percentage of degradation of CIP and SMX, respectively, and <LD TET was maintained when effluent was used, indicating that a considerable matrix effect was not observed. The main reactive species involved in the degradation for each antibiotic were evaluated, HO<sup>•</sup> for SMX; O<sub>2</sub><sup>•-</sup> and h<sup>+</sup> for CIP and O<sub>2</sub><sup>•-</sup> for TET. In total 12 TPs from the antibiotics were identified by LC-QTOF MS using a purpose-built database with 80 TPs. Hydroxylations, dealkylation, defluorination and hydrolysis of the sulphonamide bond were the most frequent reaction that took place during the best treatment process condition to antibiotics. The mining residue used in the present study proved to be a low cost and efficient alternative in the photocatalytic degradation of CIP, SMX and TET antibiotics under selected conditions.

Keywords: antibiotics; photocatalysts; transformation products.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Estrutura molecular da Ciprofloxacino (CIP).....	26
Figura 2 -	Estrutura molecular do Sulfametoxazol (SMX).....	29
Figura 3 -	Estrutura molecular da Tetraciclina (TET).....	32
Figura 4 -	Esquema da fotocatalise heterogênea em uma superfície de partícula de um semicondutor (TiO <sub>2</sub> ), modificado.....	37
Figura 5 -	Reator de bancada para os ensaios de fotodegradação.....	50
Figura 6 -	(a) Diagrama BET e (b) isothermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	95
Figura 7 -	Espectro de varredura XPS do material.....	96
Figura 8 -	Espectro XPS de alta resolução do material.....	96
Figura 9 -	Espectro XPS de alta resolução em diferentes níveis: (a) Zn 2p, (b) Fe 2p, (c) O 1s, (d) Ca 2p, (e) C 1s e (f) Si 2p.....	97
Figura 10 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material...	97
Figura 11 -	Espectro EDX do material.....	98
Figura 12 -	DRX – Difractograma do material (resíduo de mineração) .....	100
Figura 13 -	Degradação dos antibióticos SMX, CIP e TET no escuro. (A) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; (B) catalisador; (C) catalisador + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH=3). Concentração de cada antibiótico: 200 µg L <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 120 mg L <sup>-1</sup> , [catalisador] = 500 mg L <sup>-1</sup> ; T = 25°C.....	101
Figura 14 -	Degradação dos antibióticos SMX, CIP e TET na presença de luz UVA. (A) fotólise com luz UVA 5,73 mW cm <sup>-2</sup> ; (B) UVA + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; (C) UVA + catalisador. Concentração de cada antibiótico: 200 µg L <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 120 mg. L <sup>-1</sup> ; [catalisador] = 500 mg. L <sup>-1</sup> ; T = 25°C, pH 5,0.....	102



Figura 15 -	Degradação dos antibióticos SMX, CIP e TET utilizando catalisador/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV em diferentes pH. (A) pH 3; (B) pH 5; (C) pH 6. Concentração de cada antibiótico: 200 µg L <sup>-1</sup> , [catalisador] = 500 mg. L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 120 mg L <sup>-1</sup> , UVA = 5,73 mW/cm <sup>2</sup> , T = 25°C.....	105
Figura 16 -	Degradação dos antibióticos SMX, CIP e TET utilizando diferentes concentrações de catalisador e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sob luz UVA. (A) [catalisador] = 500 mg. L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; (B) [catalisador] = 100 mg.L <sup>-1</sup> e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 24 mg L <sup>-1</sup> . Concentração de cada antibiótico: 200 µg L <sup>-1</sup> , pH= 3 e UVA = 5,73 mW/cm <sup>2</sup> , T = 25°C.....	106
Figura 17 -	Diagrama de Pareto para remoção do sulfametoxazol (SMX).....	108
Figura 18 -	Superfície de resposta em função das variáveis independentes na remoção de SMX.....	110
Figura 19 -	Diagrama de Pareto para remoção do ciprofloxacino (CIP).....	111
Figura 20 -	Superfície de resposta em função das variáveis independentes na remoção da CIP.....	113
Figura 21 -	Diagrama de Pareto para remoção da tetraciclina (TET).....	114
Figura 22 -	Superfície de resposta em função das variáveis independentes na remoção da TET.....	116
Figura 23 -	Experimento em triplicata de fotodegradação dos antibióticos SMX, CIP e TET em (A) água ultrapura (B) água residual de ETE utilizando as condições otimizadas ([antibióticos] = 200 µg L <sup>-1</sup> ; [catalisador] = 277,01 mg. L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 65,37 mg L <sup>-1</sup> ; pH 3,4) .....	118
Figura 24 -	Determinação das espécies reativas. (A) SMX; (B) CIP; (C) TET. [Isopropanol] = 0,01 mol L <sup>-1</sup> ; [KI] = 10 <sup>-4</sup> mol. L <sup>-1</sup> ; [Tiron] = 2 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> . ([antibióticos] = 200 µg L <sup>-1</sup> ; [catalisador] = 277,01 mg L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 65,37 mg L <sup>-1</sup> ; pH 3,4).....	121

Figura 25 -	Antibióticos degradados e seus principais produtos da transformação gerados na melhor condição de tratamento avaliada. *Estrutura química não foi fornecida.....	127
Figura 26 -	Perfil temporal dos produtos da transformação na melhor condição do tratamento avaliada para os PTs do CIP (A); PTs do SMX e PTs do TET.....	128

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Fármacos encontrados em diferentes matrizes aquáticas de diversos locais do mundo.....	21
Tabela 2 -	Propriedades físico-químicas do ciprofloxacino.....	27
Tabela 3 -	Ocorrência do antibiótico ciprofloxacino em diferentes matrizes aquáticas no Brasil e no mundo.....	28
Tabela 4 -	Propriedades físico-químicas do sulfametoxazol.....	30
Tabela 5 -	Ocorrência do antibiótico sulfametoxazol em diferentes matrizes aquáticas no Brasil e no mundo.....	31
Tabela 6 -	Propriedades físico-químicas da tetraciclina.....	33
Tabela 7 -	Ocorrência do antibiótico tetraciclina em diferentes matrizes aquáticas...	34
Tabela 8 -	Produtos da transformação dos antibióticos ciprofloxacino, sulfametoxazol e tetraciclina após alguns tratamentos utilizando os POAs.....	44
Tabela 9 -	Condições experimentais em termos de concentração do catalisador, peróxido de hidrogênio e pH usadas no DCCR.....	50
Tabela 10 -	Matriz do planejamento DCCR com os valores das variáveis reais e codificados (entre parênteses) .....	51
Tabela 11 -	Características físicas e químicas do efluente da ETE.....	53
Tabela 12 -	Estratégia para determinar a principal espécie reativa envolvida na fotocatalise dos antibióticos.....	53
Tabela 13 -	Antibióticos e PTs identificados provisoriamente por LC-QTOF MS usando estratégia de triagem suspeita.....	56
Tabela 14 -	Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico CIP.....	60
Tabela 15 -	Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico SMX.....	65

Tabela 16 -	Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico TET.....	68
Tabela 17 -	Quantificação EDX de elementos presentes na superfície do material.....	99
Tabela 18 -	Variáveis respostas (remoção dos compostos alvos) em função do planejamento experimental DCCR executado.....	107
Tabela 19 -	Estimativa dos efeitos para a resposta remoção de SMX.....	108
Tabela 20 -	Análise de variância (ANOVA) para a remoção do sulfametoxazol (SMX).....	109
Tabela 21 -	Estimativa dos efeitos para a resposta remoção do CIP.....	111
Tabela 22 -	Análise de variância (ANOVA) para a remoção do ciprofloxacino (CIP).	112
Tabela 23 -	Estimativa dos efeitos para a resposta remoção da TET.....	114
Tabela 24 -	Análise de variância (ANOVA) para a remoção da tetraciclina (TET).....	115
Tabela 25 -	Variáveis otimizadas para cada antibiótico combinados na mesma solução.....	117

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	Agência Nacional de Águas
CIP	Ciprofloxacino
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DOE	Design of Experiments
FeTiO <sub>3</sub>	Ilmenita
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
POAS	Processos Oxidativos Avançados
PTs	Produtos da Transformação
RDB	Composição Elementar Possível e Equivalente de Dupla Ligação
SMX	Sulfametoxazol
TET	Tetraciclina
TiO <sub>2</sub> -rGO	Nanocompósito de Dióxido de Titânio com Óxido de Grafeno Reduzido

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
<b>3</b>	<b>REFERÊNCIAL TEÓRICO</b> .....	19
3.1	COMPOSTOS FARMACÊUTICOS NO MEIO AMBIENTE.....	19
3.2	ANTIBIÓTICOS NO MEIO AMBIENTE.....	23
<b>3.2.1</b>	<b>Ciprofloxacino</b> .....	26
<b>3.2.2</b>	<b>Sulfametoxazol</b> .....	28
<b>3.2.3</b>	<b>Tetraciclina</b> .....	32
3.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	34
3.4	MINERAIS NATURAIS DE FERRO COMO CATALISADOR.....	38
3.5	PRODUTOS DA TRANSFORMAÇÃO.....	42
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	46
4.1	ESTRATÉGIA DE BUSCA BIBLIOGRÁFICA INTEGRATIVA PARA REVISÃO DOS ESTUDOS SOBRE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS.....	46
4.2	DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS.....	47
4.2.1	<b>Materiais e reagentes</b> .....	47
4.2.2	<b>Caracterização do catalisador</b> .....	47
4.2.2.1	Difração de raios – X (DRX).....	48
4.2.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
4.2.2.3	Análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET).....	48
4.2.2.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	49
4.3	CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL.....	49
<b>4.3.1</b>	<b>Experimentos preliminares de fotodegradação</b> .....	49
<b>4.3.2</b>	<b>Otimização da remoção dos antibióticos usando o design de experimentos (DoE)</b> .....	50
4.4	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	54
<b>4.4.1</b>	<b>Determinação dos antibióticos</b> .....	54
4.5	DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DA TRANSFORMAÇÃO (PTs)...	54

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>59</b>
5.1	REVISÃO DOS ESTUDOS SOBRE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS.....	59
<b>5.1.1</b>	<b>Fotocatálise heterogênea dos antibióticos CIP, SMX e TET: Materiais fotocatalíticos e suas principais características.....</b>	<b>71</b>
5.1.1.1	TiO <sub>2</sub> .....	71
5.1.1.2	WO <sub>3</sub> .....	77
5.1.1.3	VO <sub>2</sub> .....	80
5.1.1.4	ZnO.....	81
<b>5.1.2</b>	<b>Efeito do pH na fotocatalise heterogênea dos antibióticos CIP, SMX e TET.....</b>	<b>82</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Efeito das matrizes aquosas na fotocatalise heterogênea dos antibióticos CIP, SMX e TET.....</b>	<b>86</b>
<b>5.1.4</b>	<b>Identificação dos produtos da transformação na fotocatalise heterogênea dos antibióticos CIP, SMX e TET.....</b>	<b>89</b>
<b>5.1.5</b>	<b>Atividade antibacteriana residual na fotocatalise heterogênea dos antibióticos CIP, SMX e TET.....</b>	<b>92</b>
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	94
<b>5.2.1</b>	<b>BET.....</b>	<b>94</b>
<b>5.2.2</b>	<b>XPS.....</b>	<b>95</b>
<b>5.2.3</b>	<b>MEV e EDX.....</b>	<b>97</b>
<b>5.2.4</b>	<b>DRX.....</b>	<b>99</b>
5.3	ENSAIOS PRELIMINARES DE DEGRADAÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS.....	100
5.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (DoE) PARA DEGRADAÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS.....	106
5.5	DEGRADAÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS COM AS VARIÁVEIS OTIMIZADAS.....	117
5.6	DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES REATIVAS.....	120
5.7	DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DA TRANSFORMAÇÃO (PTs)...	124
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>129</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>131</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o monitoramento no ambiente aquático têm detectado cada vez mais poluentes emergentes de diversas classes, como por exemplo, produtos farmacêuticos, produtos para cuidados pessoais e domésticos, compostos desreguladores endócrinos, antibióticos, hormônios esteroides, retardadores de chama, filtros solares, defensivos agrícolas, entre outros (FENG; HUANG; CHEN, 2021; LIU; ZHANG; CHANG, 2020; SNOW et al., 2012). Fazendo parte da classe dos fármacos, os antibióticos merecem atenção, se tornando uma grande preocupação para saúde pública, devido ao seu uso frequente e indiscriminado, e suas potenciais propriedades e efeitos que ainda estão sendo estudados para o ambiente aquático, como o desenvolvimento da resistência antimicrobiana (NAGAMINE et al., 2020; ZAINAB et al., 2020).

Os medicamentos antibióticos são considerados contaminantes emergentes, por fazer parte dos compostos que têm sido detectados em diferentes compartimentos ambientais, podendo causar efeitos ecotoxicológicos que ainda não estão totalmente esclarecidos, e por não estar incluídos no monitoramento de rotina, ou seja, não são legislados (LADO RIBEIRO et al., 2019; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Dentre os diversos antibióticos utilizados, destaca-se o ciprofloxacino (CIP), o sulfametoxazol (SMX) e a tetraciclina (TET), antibióticos frequentemente utilizados em protocolos para o tratamento de diversas doenças infecciosas, tanto na medicina humana, como veterinária, e que estão sendo quantificados em concentrações diversas ( $1,0 - 697 \text{ ng. L}^{-1}$ ) no meio aquático (CHATURVEDI et al., 2021), conforme observado em diversos estudos (ASHIQ et al., 2019; AYDIN et al., 2019; CHEN et al., 2017a; FERNÁNDEZ et al., 2019b; HU; ZHOU; LUO, 2010; LI et al., 2018; LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011; SERNA-GALVIS et al., 2019; SORAN et al., 2017a; THAI et al., 2018).

Os efeitos dos antibióticos no ambiente e na saúde humana não estão bem caracterizados, existindo uma preocupação emergente sobre o possível impacto de resíduos de antibióticos no meio ambiente, como exemplo, sua contribuição para um problema mundial sobre o aumento da resistência bacteriana (HERNÁNDEZ et al., 2019; LOFRANO et al., 2018; SODHI; SINGH, 2021; SPINA-CRUZ; MANIERO; GUIMARÃES, 2019a; THAI et al., 2018). Segundo a OMS (Organização Mundial da Saúde) no Relatório Global de Vigilância de 2014, a resistência bacteriana é classificada como uma das maiores ameaças globais do século 21, e que caso não ocorra nenhuma mudança brusca nos costumes e uso de



novas tecnologias, uma era pós-antibiótica é esperada, na qual infecções comuns poderão afetar negativamente grande parte da população mundial (ANTONELLI et al., 2021; ELERAKY et al., 2020; HERNANDO-AMADO et al., 2019; LIU et al., 2019; PHATTARAPATTAMAWONG; CHAREEWAN; POLPRASERT, 2021).

O consumo global de antibióticos tem aumentado, sendo registrado um consumo em 2015 de 35 bilhões de doses diárias, mostrando o aumento da dependência e consumo excessivo desse fármaco (ANTOÑANZAS; GOOSSENS, 2019). Os antibióticos são substâncias naturais ou sintéticas que apresentam a capacidade de inibir o crescimento bacteriano (bacteriostáticos) ou causar a morte das bactérias (bactericidas) (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010). As fontes de antibióticos no meio ambiente são bem diversificadas, sendo uma das mais importantes a excreção de humanos e animais, como também no descarte e eliminação inadequada de indústrias de medicamentos (SODHI; SINGH, 2021). Cerca de 70% dos antibióticos consumidos são excretados pela urina e fezes, e conseqüentemente, parte desses compostos e seus metabólitos estão presentes em efluentes municipais, águas superficiais e subterrânea (BOY-ROURA et al., 2018; QIN et al., 2021; V. M. STARLING et al., 2021a). A presença dos antibióticos no meio ambiente também tem aumentado devido ao uso crescente na medicina veterinária, sendo usados como promotores de crescimento, e muitas vezes eliminados através do esterco contaminando o solo, chegando até o ambiente aquático (DI et al., 2021; JIA et al., 2018; KOCH et al., 2021; ZAINAB et al., 2020).

Estudos têm demonstrado que o tratamento convencional de efluentes, ou seja, lodos ativados, utilizados na maioria das cidades, não são eficientes na remoção de compostos farmacêuticos (DELGADO et al., 2019; HERNÁNDEZ et al., 2019; KOCH et al., 2021), permitindo muitas vezes apenas reduzir parcialmente a concentração dos compostos, sendo que essa redução na concentração dos fármacos pode não indicar a degradação dos mesmos, já que o lodo da estação de tratamento pode adsorver esses poluentes, e desta forma, ocorre o que podemos chamar de transferência de fase do poluente, e não a degradação ou mineralização dos mesmos (AYDIN et al., 2019; FERNÁNDEZ et al., 2019b; LEE et al., 2021; LI et al., 2018; V. M. STARLING et al., 2021a). Desta forma, o uso de tecnologias capazes de remover ou reduzir o impacto da presença de medicamentos antibióticos em ambiente aquático se faz necessário (KOCH et al., 2021). Duas abordagens para remoção destas substâncias podem ser destacadas: (i) não-destrutivas, que apenas transferem os poluentes de fase, como por exemplo: separação por membrana e processos sortivos; e (ii) as

destrutivas, que são capazes de promover a completa degradação dos poluentes (LOFRANO et al., 2017). Nesta última, os processos oxidativos avançados (POAs) podem ser destacados devido a sua elevada capacidade destrutiva não-seletiva de moléculas orgânicas pela ação de espécies com alto potencial de oxirredução geradas no processo levando à formação de produtos intermediários ou a completa mineralização, com formação de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (SAGGIORO et al., 2011; SINGH et al., 2020; SOUZA et al., 2013).

Diversos tipos de POAs podem ser utilizados no tratamento de efluentes contendo compostos farmacêuticos como os antibióticos, dentre eles os processos Fenton, foto-Fenton, e a Fotocatálise Heterogênea, se apresentam como processos eficientes na degradação desses contaminantes (CHESHME KHAVAR; MOUSSAVI; MAHJOUR, 2018; GARCÍA-MUÑOZ et al., 2017d; GOMEZ-RUIZ et al., 2018; KIM; ALI; KIM, 2019; LIN et al., 2017; MOREIRA et al., 2018a; MUNOZ et al., 2017a; PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2012; REIS et al., 2019; SINGH et al., 2020). No contexto dos POAs, minerais naturais de ferro são aplicados tradicionalmente como matéria prima para produção de TiO<sub>2</sub> com aplicações conhecidas como células de energia solar e sensores de gás. e também tem sido utilizados como catalisadores nos POAs (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2016). Como catalisadores, os minerais naturais de ferro apresentam características importantes nos POAs, como por exemplo, o caráter ecologicamente correto, propriedades físico-químicas favoráveis, baixo custo, e estabilidade relativa em ampla faixa de pH (AYALA-DURÁN; HAMMER; PUPO NOGUEIRA, 2020; GARCÍA-MUÑOZ et al., 2016; MUNOZ et al., 2017a). O uso de resíduos de mineração em processos catalíticos podem fornecer valor agregado à esse material, e contribuir com a redução dos riscos ambientais, empregando esse resíduo de mineração com elevado percentual de ferro como catalisador na degradação catalítica de contaminantes ambientais em meio aquoso (AYALA-DURÁN; HAMMER; PUPO NOGUEIRA, 2020). Alguns estudos reportaram a eficiência da utilização de resíduos naturais de minério de ferro como catalisadores em POAs na degradação de alguns antibióticos como: sulfametazina e sulfatiazol (AYALA-DURÁN; HAMMER; PUPO NOGUEIRA, 2020; ROJAS-MANTILLA; AYALA-DURÁN; PUPO NOGUEIRA, 2019).

No presente estudo a degradação dos antibióticos CIP, SMX e TET em meio aquoso por um resíduo de mineração como catalisador foi avaliada, com o auxílio de um planejamento experimental, *Design of Experiments* (DOE), e outras estratégias experimentais, como os delineamentos fatoriais e delineamento composto central rotacional (DCCR) que permitiram compreender melhor os efeitos ou impactos das variáveis

independentes no processo de degradação dos antibióticos. Até o momento não existe nenhum trabalho que envolva a degradação dos antibióticos ciprofloxacino, sulfametoxazol e tetraciclina em uma mesma solução, utilizando matrizes diferentes, juntamente com a avaliação dos produtos da transformação e as principais espécies reativas envolvidas na degradação dos antibióticos após o tratamento por POAs combinados usando um resíduo de mineração. Desta forma, o projeto irá contribuir para redução dos impactos na saúde humana e ambiental, causados pelo lançamento de antibióticos no meio ambiente sem o devido tratamento, além de agregar valor à um resíduo, facilmente disponível no Brasil.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a degradação dos antibióticos ciprofloxacino, sulfametoxazol e tetraciclina utilizando como catalisador um resíduo de mineração.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar uma revisão bibliográfica integrativa a partir dos trabalhos disponíveis nos bancos de dados científicos que avaliem fotocatalise heterogênea do ciprofloxacino, sulfametoxazol e tetraciclina em sistemas aquosos, utilizando como ferramentas de busca a base Web of Science;
- Promover a caracterização do catalisador: resíduo de mineração;
- Estudar os principais parâmetros que afetam a fotodegradação dos antibióticos por meio do delineamento composto central rotacional (DCCR);
- Avaliar a influência da matriz na degradação dos antibióticos;
- Avaliar as principais espécies reativas envolvidas na degradação dos antibióticos;
- Avaliar os principais produtos da transformação formados durante o processo fotocatalítico.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 COMPOSTOS FARMACÊUTICOS NO MEIO AMBIENTE

Os contaminantes emergentes são conhecidos como qualquer composto químico presente numa variedade de produtos comerciais como medicamentos, produtos de uso veterinário, produtos de higiene pessoal, microplásticos, entre outros, como também qualquer microrganismo encontrado em matrizes ambientais e biológicas, que não são usualmente monitorados no meio ambiente ou que ainda não possuem legislação regulatória, mas que podem apresentar risco potencial à saúde humana e ambiental (FENG; HUANG; CHEN, 2021; SILVA; COLLINS, 2011). Dentre os contaminantes emergentes, temos a classe dos produtos farmacêuticos, sendo continuamente liberados no meio ambiente através de descargas de águas residuais de estações de tratamento, aumentando assim a preocupação com os impactos desconhecidos desses produtos no ambiente e para saúde pública (KOCH et al., 2021). Esses produtos são consumidos para diversos fins e são classificados em várias categorias, conforme os seus efeitos fisiológicos específicos, como por exemplo, drogas anti-inflamatórias, reguladores lipídicos do sangue, hormônios, drogas citostáticas, analgésicos e antibióticos (REIS et al., 2019). O aumento do consumo desses produtos em todo o mundo está relacionado com o crescimento populacional, como também da expectativa de vida da população mundial (BURKET et al., 2019). Dados do Instituto de Informática na Saúde (IMS) mostram que são previstos gastos globais com medicamentos em torno de 1,5 trilhão de dólares em 2023, variando de acordo com cada país (BOY-ROURA et al., 2018).

As águas residuárias urbanas, como também efluentes hospitalares são fontes potenciais de produtos farmacêuticos para as águas superficiais e subterrâneas, já que as estações de tratamento de efluentes convencionais, na maioria lodos ativados, não são eficientes na remoção desses produtos, podendo causar efeitos mutagênicos e carcinogênicos (BAPTISTUCCI, 2012; CHATURVEDI et al., 2021). Não há legislação específica para o controle de produtos farmacêuticos em efluentes no Brasil. Existem apenas algumas regulamentações vigentes para a manutenção da qualidade dos recursos hídricos, que não abordam informações sobre as concentrações limites de compostos fármacos, como é o caso da portaria do Ministério da Saúde nº 5/2017, que dispõe apenas sobre os padrões de potabilidade da água, como também nas resoluções estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Ministério da Saúde, 2017). A Resolução CONAMA 357/2005 versa sobre os padrões de classificação de corpos de água (“RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17

DE MARÇO DE 2005”, [s.d.]). Já a Resolução CONAMA 430/2011 estabelece as condições do lançamento de efluentes (“Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA/MMA”, [s.d.]), e a Resolução CONAMA 396/2008 define a qualidade da água subterrânea, incluindo a água destinada ao consumo humano. Podemos observar que essas normas estão direcionadas apenas à parâmetros físico-químicos e ao controle de substâncias como metais, solventes, agrotóxicos, defensivos agrícolas e contaminantes microbiológicos, mas não abordam as concentrações limites para os diversos fármacos.

Quando os contaminantes emergentes chegam ao meio ambiente podem causar efeitos adversos, sendo esses efeitos conhecidos ou não para saúde humana e ecológica (BURKET et al., 2019). Desde a década de 70 já chamavam a atenção para presença de compostos farmacêuticos em efluentes das estações de tratamento de esgotos, águas superficiais, subterrâneas, profundas, na água potável, solo, lodos das estações, e também em sedimentos, indicando que muitos desses contaminantes são recalcitrantes e possuem baixa biodegradabilidade (SNOW et al., 2012). Esses compostos se tornam persistentes no ambiente devido ao seu uso e formas de descarte, sendo o lançamento direto sem tratamento e as águas residuais tratadas a fonte primária desses contaminantes no ambiente aquático (WILKINSON et al., 2017a). Já a fonte secundária ocorre pelo escoamento terrestre de campos agrícolas, fazenda de gados e aquicultura. O transporte desses contaminantes ocorrem por canais aquáticos, e sua natureza lipofílica é a principal responsável pela bioacumulação desses contaminantes no ambiente aquático (EBELE; ABOU-ELWAFABDALLAH; HARRAD, 2017).

O potencial efeito tóxico de alguns contaminantes emergentes como antidepressivos e antibióticos foram identificados em organismos aquáticos como bivalves e mexilhões em estudos de bioacumulação, sendo detectados também em diferentes tecidos de peixes, como brânquias, músculos, fígado, plasma sanguíneo (DU et al., 2014). Dentre esses contaminantes, antibióticos têm sido detectados em no meio aquático em macrófitos, macrobentos e peixes em uma faixa de 37,3 – 68,7 ng. g<sup>-1</sup> (ZHANG et al., 2020b).

A produção global de produtos químicos aumentou de 1 milhão para 400 milhões de toneladas por ano, entre os anos de 1930 e 2000, respectivamente, e as estatísticas em 2013 publicadas pelo EUROSTAT revelaram que, entre os anos de 2002 e 2011, mais da metade da produção total de produtos químicos foi composta por compostos nocivos para o ambiente, sendo que mais de 70% destes são produtos químicos que apresentam impacto ambiental significativo (GAVRILESCU et al., 2015). Dados de monitoramento de países desenvolvidos

estão bem estabelecidos, enquanto os países em desenvolvimento ainda se esforçam para detectar, medir e gerenciar a presença de compostos farmacêuticos em ambiente aquático (VERLICCHI; ALAUKIDY; ZAMBELLO, 2012). Dentre esses produtos, fármacos têm sido detectado em diversos estudos ao redor do mundo desde o ano de 1998 (Colômbia, Espanha, Itália, França, China), como mostra a Tabela 1.

**Tabela 1.** Fármacos encontrados em diferentes matrizes aquáticas de diversos locais do mundo.

(continua)

<b>Local</b>	<b>Composto</b>	<b>Matriz</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Referência</b>
Colômbia	Ciprofloxacino	Efluente hospitalar	10,7	(SERNA-GALVIS et al., 2019)
Brasil	Tetraciclina	Água superficial	0,0076	(LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011)
Espanha	Sulfametoxazol	Água superficial	0,008	(FERNÁNDEZ et al., 2019b)
Itália	Espiramicina	Estação de tratamento de efluente municipal	35	(LOFRANO et al., 2018)
Espanha	Diclofenaco	Estação de tratamento de efluente	100	(MOREIRA et al., 2018a)
França	Ivermectina	Água potável	0,02	(CHARUAUD et al., 2019)
Singapura	Trimetoprima	Efluente	100	(CAI; HU, 2018)
Espanha	Eritromicina	Água superficial	0,3	(FERNÁNDEZ et al., 2019b)
França	Flumequina	Água superficial	0,01	(CHARUAUD et al., 2019)
China	Cafeína	Água subterrânea	12,5	(MA et al., 2018)

**Tabela 1.** Fármacos encontrados em diferentes matrizes aquáticas de diversos locais do mundo.

(conclusão).

Local	Composto	Matriz	Concentração ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Referência
Romênia	Tetraciclina	Efluente	35	(SORAN et al., 2017b)
França	Oxitetraclina	Água superficial	0,035	(CHARUAUD et al., 2019)
China	Carbamazepina	Água subterrânea	12,5	(MA et al., 2018)
Brasil	Fluconazol	Água de rio	0,75	(REIS et al., 2019)

Fonte: Autor.

A preocupação na área ambiental nos últimos anos com os produtos farmacêuticos tem aumentado devido à ocorrência, destino e potenciais efeitos ecotoxicológico (JIA et al., 2018). Os produtos farmacêuticos normalmente não são completamente metabolizados pelo organismo, resultando em um derivado ou conjugado do composto original que pode apresentar potencial tóxico para os humanos e ecossistemas, pois acabam nos sistemas de esgotos, e grande parte destes compostos não são removidos por meio das estações de tratamento de águas residuais convencionais, e com isso consequentemente são descarregados nos corpos hídricos (WILKINSON et al., 2017b).

Um fármaco é produzido e projetado para atingir vias metabólicas e moleculares específicas em humanos e animais, mas também costumam ter efeitos colaterais não desejados (CHATURVEDI et al., 2021). Quando os produtos farmacêuticos são introduzidos no ambiente, eles podem também afetar as mesmas vias em animais com órgãos-alvo, tecidos, células ou biomoléculas idênticas ou similares (ZHANG et al., 2020b), já que alguns receptores em animais da cadeia trófica inferior se assemelham aos de humanos, e outros, no entanto, são diferentes ou ausentes, o que faz com que modos diferentes de ação possam ocorrer em alguns animais (FAWELL; ONG, 2012; ZHANG et al., 2020b).



### 3.2 ANTIBIÓTICOS NO MEIO AMBIENTE

Considerado um dos marcos mais significativos do século XX podemos destacar a descoberta e crescimento evolutivo de antibióticos para humanos e animais. Apesar disso, os antibióticos apresentam um papel importante na iniciação e disseminação de genes de resistência à antibióticos no ambiente aquático, se tornando uma grande preocupação ambiental (ZAINAB et al., 2020). Os antibióticos apresentam na grande maioria uma estrutura molecular complexa, apresentando características polares, não voláteis, com estruturas químicas e reações de alta complexidade, e sendo assim, sob diferentes condições de pH, eles podem ser neutros, catiônicos, aniônicos ou zwitteriônicos, adquirindo cargas positivas ou negativas (KÜMMERER, 2008). Esses compostos possuem em suas estruturas químicas um grande número de grupos funcionais, como o ácido carboxílico, amida, amina, álcool, cetona, enol, fenol, tiazol, nitro composto, derivados halogenados, sulfonamida, caracterizando uma grande atividade química e biológica dessas substâncias (METOLINA, 2018). A presença desses grupos funcionais propicia interações por processos de adsorção ou complexação, dependendo das condições do meio, como pH, potencial redox, presença de cátions e ânions (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010). Devido à essas características, os antibióticos podem permear o solo, sendo carregados para as águas subterrâneas, e com isso atingir os rios, expondo tanto os organismos aquáticos como os usuários dessa água, sendo essa uma das formas de entrada dos antibióticos no meio ambiente (CASTIGLIONI et al., 2014).

Somente como suplemento na alimentação animal, o consumo anual global de antibióticos foi estimado de 63 mil toneladas em 2010, e a projeção para 2030 é de 105 mil toneladas, ou seja, um crescimento no consumo de antibióticos de aproximadamente 67% (VAN BOECKEL et al., 2015). Na maioria dos países, o consumo de antibióticos varia significativamente com a estação do ano, devido as infecções relacionadas, sendo preocupante para saúde pública o aumento do consumo e uso de antibióticos de último recurso ou antibióticos de última geração (ANTOÑANZAS; GOOSSENS, 2019). Com o objetivo de preservar a eficiência dos antibióticos em todo o mundo, evitando também um aumento notável da resistência antimicrobiana em países de baixa renda e de renda média com grandes populações, programas que promovem o uso racional por meio de esforços coordenados pela comunidade internacional se tornaram uma prioridade (NEVES E CASTRO et al., 2020). No Brasil, a resolução RDC 44, 26/10/2010 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) passou a restringir a prescrição e venda de antibióticos,

com retenção e validade das receitas. É importante lembrar que segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), mais de 50% das prescrições de antibióticos no mundo são inadequadas (NEVES E CASTRO et al., 2020).

Quanto a absorção dos antibióticos pelo organismo, cerca de 80 a 90% dos antibióticos não são completamente metabolizados após a administração oral, sendo grande parte excretada nas fezes e urina de forma inalterada ou como metabólitos ainda ativos (KÜMMERER, 2009). Os antibióticos que entram no meio ambiente podem inibir a atividade de microrganismos benéficos, interferindo na circulação de material e fluxo de energia no ecossistema, afetando o crescimento e a saúde de plantas, animais e microrganismos, comprometendo a estabilidade do ecossistema (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2017d).

Particularmente, os antibióticos residuais no meio ambiente podem induzir os microrganismos patogênicos a produzir genes de resistência, formando bactérias patogênicas resistentes, sendo uma ameaça à saúde humana, especialmente as superbactérias com resistência a múltiplas drogas (KOCH et al., 2021). O aumento no consumo dos antibióticos contribui de forma significativa com o crescimento da resistência bacteriana, e a disseminação de patógenos resistentes a antibióticos é um problema mundial (HERNANDO-AMADO et al., 2019). Os antibióticos em baixas concentrações podem alterar várias atividades fisiológicas nas bactérias, como virulência, formação de biofilme, expressão dos genes e mudanças no metabolismo primário (LIU et al., 2019).

No início dos anos 2000, o relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS) chamou a atenção para resistência a antibióticos como um dos maiores desafios da saúde humana do próximo século, anunciando a necessidade de “uma estratégia global para conter a resistência” (PRUDEN et al., 2006). Conforme o relatório, mais de dois milhões de americanos são infectados a cada ano com patógenos resistentes à antibióticos, e o rápido crescimento do problema enfatiza a necessidade de intervenção (ANTOÑANZAS; GOOSSENS, 2019). Nos Estados Unidos, em 10 anos a incidência de enterococos resistentes à vancomicina aumentou de 0% a 25%, sendo que a vancomicina é considerada um dos antibióticos mais poderosos de “último recurso” (AMY PRUDEN et al., 2006). A resistência à penicilina chega a 79% na África do Sul, sendo a penicilina o antibiótico que revolucionou a saúde humana há mais de 50 anos. É uma grande preocupação pensar que as doenças que antes eram consideradas erradicadas, como a tuberculose, agora estão começando a retornar devido à resistência antimicrobiana (BEEKMANN et al., 2005). Da mesma forma que outros

poluentes se espalham no ambiente e ameaçam a saúde humana, há uma necessidade de estudos que ajudem a resolver o problema de resistência microbiana aos antibióticos (PRUDEN et al., 2006).

Em janeiro de 2011 foi realizado o primeiro estudo de resistência a antibióticos entre isolados de *Escherichia coli* (*E. coli*) na Península de Fildes (HERNÁNDEZ et al., 2019). Após cinco anos padrões de resistência semelhantes foram relatados em cepas isoladas no mesmo local. O significado de bactérias associadas ao homem ou a mobilização de genes de resistência a antibióticos na fauna e no ambiente antártico ainda é uma questão em aberto, mas a influência das atividades humanas é perceptível, sendo uma preocupação crescente. O estudo mostra que a água do mar da península de Fildes que recebe as águas residuais tratadas descarregadas das estações de tratamento são a origem mais provável da resistência a antibióticos bacterianos (HERNÁNDEZ et al., 2019). Os impactos ao ambiente ecológico do uso dos antibióticos ao longo prazo, ainda não são claramente compreendidos, e suas consequências, como também, possíveis formas de remoção se tornaram um importante tópico de pesquisa em todo o mundo (ZAINAB et al., 2020).

A resistência aos antibióticos ocorre nas bactérias patogênicas pela disseminação dos genes de resistência à antibióticos (GRAs) em bactérias alóctones, e pela transferência horizontal de genes (SUYAMUD et al., 2021). Os antibióticos como a TET, CIP, e SMX têm estruturas estáveis e são frequentemente prescritos, sendo a TET um dos antibióticos mais abundantes nas estações de tratamento de águas residuais, totalizando 80%, seguido do SMX (70%), e CIP (40%) (SODHI; SINGH, 2021). No caso da CIP, uma fluoroquinolona, a resistência bacteriana é observada para a *Escherichia coli*, *Salmonella spp.*, *Mycobacterium tuberculosis*, *Clostridium spp.*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Neisseria gonorrhoea*, *Pseudomonas aeruginosa*, relatados como resistentes à fluoroquinolonas (SODHI; SINGH, 2021). GRAs como sulfonamidas e tetraciclina foram os mais frequentes detectados em águas superficiais na China (ZHAO; WANG; YU, 2018). As amostras analisadas foram coletadas na bacia do rio Yangtze, sendo onze genes de resistência à antibióticos detectados no rio Huangpu, incluindo oito genes de resistência à TET (*tetA*, *tetB*, *tetC*, *tetG*, *tetM*, *tetO*, *tetW* e *tetX*), e dois genes de resistência à sulfonamidas como o SMX (*sulI* e *sul2*) (ZHAO; WANG; YU, 2018). A ocorrência de bactérias resistentes à antibióticos (BRAs) e GRAs em água potável tratada e não tratada têm sido crescentemente avaliadas, já que BRAs e GRAs representam um problema de saúde pública devido à transferência da resistência à antibióticos para patógenos humanos (SUYAMUD et al., 2021), como

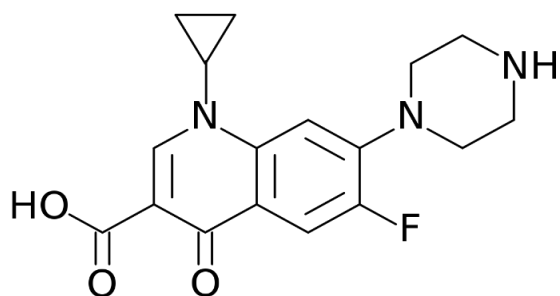
observado em um estudo nos EUA que encontrou *Enterococcus spp.* resistente à TET em amostras de águas subterrâneas próximas à indústria de alimentação suína (SANGANYADO; GWENZI, 2019).

### 3.2.1 Ciprofloxacino

A ciprofloxacina ou ciprofloxacino (CIP) é um antibiótico de segunda geração de quinolona desenvolvido por pesquisadores da Bayer na Alemanha (BAPTISTUCCI, 2012; CARRA; FÁBRIS, 2016). Esse antibiótico pertence ao grupo das fluoroquinolonas ou quinolonas, sendo o mais ativo frente às bactérias gram-negativas e amplamente utilizado em tratamentos de infecções bacterianas do trato urinário, respiratório superior e inferior, infecções na pele, ossos e articulações, bem como pneumonia com maior potencial para bactérias Gram-negativas (JAÉN-GIL et al., 2020).

A Figura 1 apresenta a estrutura química da ciprofloxacino (CIP), e as suas características físico-químicas estão apresentadas na Tabela 2.

**Figura 1.** Estrutura molecular do Ciprofloxacino (CIP).



Fonte: JAÉN-GIL et al., 2020.

**Tabela 2.** Propriedades físico-químicas do ciprofloxacino.

<b>Ciprofloxacino</b>	<b>Propriedades</b>
Fórmula molecular	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Peso molecular	331,34 g mol <sup>-1</sup>
Ponto de fusão	225-277 °C
Constante de dissociação	pka1=6,09; pka2=8,74
Coefficiente partição octanol / água	log kow=0,28 (não ionizado)
Solubilidade em água	30.000 mg. L <sup>-1</sup> a 20 °C

Fonte: TOXNET, 2019.

As quinolonas possuem a atividade bactericida inibindo a ação das subunidades “A” da DNA-girase, que é a enzima responsável pela divisão da dupla cadeia do DNA cromossômico, a partir do enrolamento das fitas de DNA e a consequente formação da dupla-hélice. Como ocorre a inibição da duplicação e da transcrição do DNA, não há síntese proteica, ocorrendo o efeito bactericida (NAIDU et al., 2021). A classificação das quinolonas é feita em quatro gerações, e cada geração apresenta maior ação antimicrobiana, maior capacidade bactericida, e maior diversidade de propriedades farmacológicas (BRUGUERAS et al., 2005).

As quinolonas são conhecidas entre os antibióticos sintéticos como o grupo mais importante utilizado na medicina humana e veterinária (HOMEM; SANTOS, 2011), e dentre as quinolonas, a CIP é a mais utilizada. A CIP foi introduzida no fim da década de 80, sendo a primeira quinolona disponível para uso sistêmico devido ao seu aperfeiçoamento farmacocinético, com a característica também de possuir um espectro de ação mais amplo que os seus precursores (JAÉN-GIL et al., 2020). A maioria das quinolonas é excretada de forma inalterada ou como metabólito farmacêticamente ativo, e liberada no meio ambiente através de efluentes de águas residuais, podendo ser persistente no ambiente aquático (HASSANI; KHATAEE; KARACA, 2015).

A CIP tem sido classificada como contaminante tóxico, sendo observada a sua presença no ambiente de efluentes de indústrias farmacêuticas, podendo induzir a resistência bacteriana, bem como representar uma ameaça aos organismos aquáticos (CARANINEIRO et al., 2011). Estudos observaram que a biodegradabilidade das quinolonas é baixa (KUMMERER et al., 2008), sendo lenta a sua transformação no meio ambiente, o que

dificulta ainda mais a sua remoção pelos tratamentos convencionais mais utilizados, como o tratamento com lodos ativados. Desta forma, as quinolonas acabam sendo descartadas de forma inalterada ou pouco metabolizadas para os corpos hídricos. Outras possíveis rotas destes compostos no ambiente são os resíduos industriais gerados durante a produção destes compostos, em que a falta de eficiência das estações de tratamento industriais na sua remoção, permite a liberação para os corpos hídricos (CARRA; FÁBRIS, 2016).

Diversos estudos têm observado a presença da CIP em diferentes ambientes aquáticos, tais como efluente industrial (LOFRANO et al., 2017b), hospitalar (ASHFAQ et al., 2016), estação de tratamento municipal (THAI et al., 2018), águas residuais, superficiais e subterrâneas (SERNA-GALVIS et al., 2019), e efluente urbano bruto (VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2012), como podemos observar na Tabela 3.

**Tabela 3.** Ocorrência do antibiótico ciprofloxacino em diferentes matrizes aquáticas no Brasil e no mundo.

(continua)

<b>Antibióticos</b>	<b>Matriz/País</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Referência</b>
Ciprofloxacina	Efluente hospitalar/Colômbia	10,7	(SERNA-GALVIS et al., 2019)
Ciprofloxacina	Efluente industrial	31000	(ASHIQ et al., 2019)
Ciprofloxacina	Efluente industrial	14000	(LOFRANO et al., 2017b)
Ciprofloxacina	Efluente hospitalar	18	(ASHFAQ et al., 2016)
Ciprofloxacina	Água superficial / Brasil	0,0013	(LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011)
Ciprofloxacina	Efluente área agrícola / Vietnã	41	(THAI et al., 2018)

**Tabela 3.** Ocorrência do antibiótico ciprofloxacino em diferentes matrizes aquáticas no Brasil e no mundo.

(conclusão).

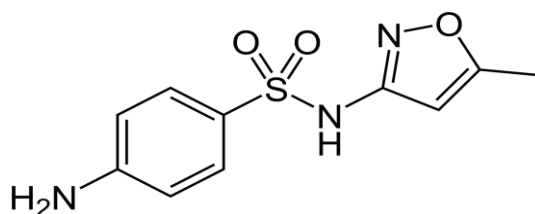
Antibióticos	Matriz/País	Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Referência
Ciprofloxacina	Efluente urbano bruto/ Itália	14	(VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2012)

Fonte: Autor.

### 3.2.2 Sulfametoxazol

O sulfametoxazol (SMX) é um antibiótico bacteriostático da família das sulfonamidas, muito utilizado para tratar infecções do trato urinário, bronquite e prostatite em humanos e animais (Figura 2). A ação desta classe de antibióticos ocorre com o impedimento da formação do ácido diidrofólico, uma substância que as bactérias necessitam produzir para sobreviverem. As sulfonamidas são ácidos fracos e compostos altamente polares, sendo o sulfametoxazol (SMX) um composto em destaque pertencente a esta classe (CHEN et al., 2017a). A Tabela 4 apresenta as propriedades físico-químicas do medicamento sulfametoxazol.

**Figura 2.** Estrutura molecular do Sulfametoxazol (SMX).



Fonte: CHEN et al., 2017.

**Tabela 4.** Propriedades físico-químicas da sulfametoxazol

<b>Antibiótico Sulfametoxazol</b>	<b>Propriedades</b>
Fórmula molecular	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
Peso molecular	253,28
Ponto de fusão	167 °C
Constante de dissociação	pKa1=1,6 pKa2 =5,7
Coefficiente partição octanol / água	log kow=0,89
Solubilidade em água	610 mg.L <sup>-1</sup> a 37 °C.

Fonte: TOXNET, 2019.

As sulfonamidas foram testadas pela primeira vez em 1930 como fármacos antibacterianos (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010), e estão entre os antibióticos mais frequentemente detectados em solos, águas e esgotos municipais, devido às suas propriedades físico-químicas (CHEN et al., 2017a), sendo o percentual de liberação do SMX pelas estações de tratamento de resíduos em torno de 7,5 e 88%, dependendo do tipo de tratamento (FERNÁNDEZ; RENDUELES; DÍAZ, 2014). O uso das sulfonamidas, como por exemplo o SMX também ocorre na pecuária, devido às suas propriedades terapêuticas e profiláticas, sendo um dos antibióticos mais utilizado na área farmacêutica e veterinária (ZHANG et al., 2020c). O uso contínuo na agricultura sem os devidos cuidados com o período de retirada, possibilitou a presença de sulfonamidas à níveis traços nos produtos que continham carne (GARCÍA-GALÁN et al., 2009). Desta forma a União Européia (UE) determinou um limite máximo de resíduo (LMR) de 100 g/kg de sulfonamidas em produtos de origem animal, levando ao desenvolvimento de métodos de determinação de sulfonamidas em tecidos animais. Esse fato chama a atenção para importância de também se desenvolver métodos eficazes para detecção de sulfonamidas em amostras ambientais (MALINTAN; MOHD, 2006).

A principal fonte de sulfonamidas para o meio ambiente são as estações de tratamento de efluentes municipais, já que estas estações foram originalmente projetadas para reduzir matéria orgânica dos efluentes e não compostos como os antibióticos. Desta forma, as sulfonamidas estão sendo encontradas em águas subterrâneas, superficiais e residuais, sendo o sulfametoxazol um dos antibióticos (ZHOU et al., 2019). O sulfametoxazol possui alta capacidade de migração para o meio ambiente, devido de suas propriedades físico-químicas



(Tabela 4), como a hidrossolubilidade, o coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ), e a constante de dissociação ácida ( $pK_a$ ). A alta solubilidade em água do sulfametoxazol e o baixo coeficiente de partição octanol/água ( $\log K_{ow} = 0,89$ ) permite o composto lixiviar tanto para água subterrânea, como também para superfície. Assim, resíduos de sulfonamidas são encontrados predominantemente na fase aquosa (CHEN et al., 2017). Alguns estudos observaram a presença da SMX em diferentes matrizes aquáticas, como podemos observar na Tabela 5.

**Tabela 5.** Ocorrência do antibiótico sulfametoxazol em diferentes matrizes aquáticas no mundo.

<b>Antibióticos</b>	<b>Matriz/País</b>	<b>Concentração (ng.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Sulfametoxazol	Efluente área agrícola/ Vietnã	$2,5 \times 10^5$	(THAI et al., 2018)
Sulfametoxazol	Água superficial/ Espanha	8,0	(FERNÁNDEZ et al., 2019b)
Sulfametoxazol	Efluente de estação tratamento/ Espanha	243	(FERNÁNDEZ et al., 2019b)
Sulfametoxazol	Água potável/ USA	3,0	ZHU et al., 2017
Sulfametoxazol	Esgoto municipal / Espanha	$3,0 \times 10^4$	(FERNÁNDEZ; RENDUELES; DÍAZ, 2014)
Sulfametoxazol	Efluente hospitalar/ Colômbia	1	(SERNA-GALVIS et al., 2019)

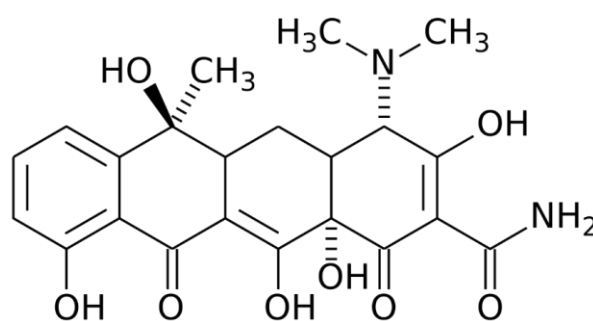
Fonte: Autor.

### 3.2.3 Tetraciclina

A família das tetraciclinas representa um dos grupos de antibióticos mais prescritos, sendo diversamente utilizados como agentes terapêuticos e promotores de crescimento em lavouras de gado, suínos e peixes (CHEN et al., 2008). O primeiro composto pertencente à família das tetraciclinas foi a clorotetraciclina, descoberta em 1948 a partir do isolamento da *Streptomyces aureofaciens*, chamada aureomicina devido à coloração de ouro das bactérias (RUSU; BUTA, 2021). Já no início da década de 1950, Alexander Finlay, da Pfizer, descobriu a oxitetraciclina, um metabólito secundário da bactéria do solo, *Streptomyces rimosus*, da Terra Haute Indiana, sendo chamada de terramicina (HUANG et al., 2018).

As tetraciclinas são conhecidas como antibióticos policetídicos bacterisotáticos de amplo espectro e muitos eficazes em bactérias aeróbias e anaeróbias, apresentando na sua estrutura quatro anéis aromáticos, e por isso essa família de antibióticos foi denominada "tetraciclinas" (RUSU; BUTA, 2021). A partir de algumas modificações, a Pfizer-Woodward apresentou um derivado da clorotetraciclina, com uma maior potência contra patógenos bacterianos, que foi chamado de tetraciclina (Figura 3), sendo o membro mais simples da família das tetraciclinas (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010; HUANG et al., 2018).

**Figura 3.** Estrutura molecular da Tetraciclina (TET)



Fonte: GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010; HUANG et al., 2018.

A presença da TET em meio aquoso coloca a saúde humana e ambiental em risco, devido ao desenvolvimento da resistência antibacteriana, e pela sua toxicidade, sendo importante a eliminação desse antibiótico antes da sua liberação para o meio ambiente (MACAULEY et al., 2006). A remoção da TET pelo sistema convencional de tratamento é

dificultada, devido à estabilidade da sua estrutura química, seu anel tetraceno, e suas propriedades bactericidas (HAN et al., 2020).

A taxa de excreção da tetraciclina (TET) por humanos e animais após a sua administração sistêmica é maior que 70% de forma inalterada, sendo essa via de eliminação de grande contribuição, como uma das fontes de entrada no meio ambiente deste composto (HUANG et al., 2018). Esses resíduos de TET representam uma grande ameaça aos ecossistemas, sendo a resistência à TET pela *E. coli*, uma das resistências microbianas mais comumente observada (HUANG et al., 2018). É conhecido que a ação das tetraciclinas ocorre pela inibição da síntese de proteínas através da ligação com a subunidade 30S dos ribossomos, e desta forma impedindo a ligação-tRNA (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010; HUANG et al., 2018). A Tabela 6 apresenta as características físico-químicas da tetraciclina.

**Tabela 6.** Propriedades físico-químicas da tetraciclina

<b>Antibiótico Tetraciclina</b>	<b>Propriedades</b>
Fórmula molecular	$C_{22}H_{24}N_2O_8$
Peso molecular	444,43
Ponto de fusão	170°C
Constante de dissociação	pKa1 = 3,30
Coefficiente partição octanol / água	log kow = -1,37
Solubilidade em água	231 mg.L <sup>-1</sup> a 25 °C.

Fonte: TOXINET, 2019.

A tetraciclina tem sido detectada em diferentes matrizes aquáticas, como em águas superficiais (CHARUAUD et al., 2019), efluente hospitalar (AYDIN et al., 2019), efluentes municipais (SORAN et al., 2017a), e (PENA et al., 2010). Podemos observar a presença da TC em diferentes matrizes aquáticas (Tabela 7).

**Tabela 7.** Ocorrência do antibiótico tetraciclina em diferentes matrizes aquáticas

<b>Antibiótico</b>	<b>Matriz</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Referência</b>
Tetraciclina	Efluente de estação de tratamento	35	(SORAN et al., 2017b)
Tetraciclina	Efluente hospitalar	0,002	(AYDIN et al., 2019)
Tetraciclina	Águas superficiais	0,03	(CHENG et al., 2014)
Tetraciclina	Efluente hospitalar	6 – 531,7	(WU et al., 2010)
Tetraciclina	Efluente de estação de tratamento	95,8 – 915,3	(PENA et al., 2010)
Tetraciclina	Águas superficiais	0,035	(CHARUAUD et al., 2019)

Fonte: Autor.

### 3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os possíveis impactos ambientais provocados pelos mais diversos fármacos têm incentivado o estudo e o desenvolvimento de metodologias de tratamento para estes compostos, procurando preservar a saúde ambiental e humana (V. M. STARLING et al., 2021a). Diante desse cenário, diversos processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado pela sua elevada capacidade destrutiva de moléculas orgânicas. Estes se baseiam na geração de espécies químicas com alto poder de oxirredução, que possuem capacidade de reagir com os mais variados tipos de substâncias, levando à formação de produtos intermediários ou a completa mineralização, com formação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água (LEE et al., 2021; SAGGIORO et al., 2011; SOUZA et al., 2013). Os POAs têm sido cada vez mais utilizados, sendo considerados métodos alternativos ou complementares no tratamento convencional de águas residuais com objetivo de degradar poluentes orgânicos não eliminados durante o tratamento convencional (V. M. STARLING et al., 2021a). Esse conhecimento foi estabelecido a partir da década de 70 no meio científico, sendo o conhecimento do seu uso promissor na degradação de poluentes recalcitrantes mais

divulgado em 1998, após a publicação do *Handbook of Advanced Oxidation Processes* pela USEPA (NOGUEIRA, 2017).

Os POAs são processos não seletivos, podendo degradar inúmeras substâncias, independente da presença de outras. Além disso, podem ser usados para o tratamento de todo o tipo de poluentes orgânicos em meio líquido, gasoso ou sólido (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; WANG; ZHUAN, 2020). A principal característica destes processos é a transformação parcial ou total dos poluentes em espécies mais simples como o dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas (CAVALCANTE et al., 2012; ARAÚJO et al., 2016). Nos POAs a oxidação dos contaminantes ocorre principalmente por meio do radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) que é um forte agente oxidante, com potencial de oxidação igual à 2,8 eV (SINGH et al., 2020). Os radicais hidroxilas podem ser produzidos utilizando a radiação ultravioleta (UV) e agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e o ozônio ( $\text{O}_3$ ), como também os semicondutores (WANG; ZHUAN, 2020). Dentre os POAs mais utilizados na remoção de micropoluentes pode ser destacado os processos utilizando a reação de Fenton, foto-Fenton e fotocatalise heterogênea que utilizam radiação do espectro solar na produção das espécies químicas oxidantes e posterior degradação dos micropoluentes no meio aquoso (JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE et al., 2018; LOFRANO et al., 2017b; LOU et al., 2017). No processo Fenton ocorre a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por íons ferrosos ( $\text{Fe}^{+2}$ ), formando radicais hidroxila. Além disso os íons férricos ( $\text{Fe}^{+3}$ ) podem interagir com o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , restaurando os íons ferrosos na sequência de reação do processo Fenton (LOFRANO et al., 2017).

Em geral, propõe-se que o mecanismo de ação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $\text{Fe}^{2+}$  gera íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) e íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (Equação 1 e 2).

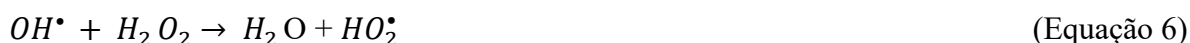
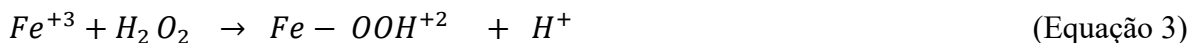


O radical hidroxila pode reagir com o  $\text{Fe}^{+2}$ :



Os íons férricos formados podem reagir com o peróxido de hidrogênio (Equação 3) e o produto formado degrada-se, formando os íons ferrosos e radicais livres (Equação 4). A reação do radical  $\text{HO}_2^\bullet$  com o  $\text{Fe}^{+3}$  leva a formação de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{O}_2$  (Equação 5), enquanto que

a decomposição do peróxido de hidrogênio pelo radical  $OH^\bullet$  resulta na formação de água e radical peroxil (Equação 6).



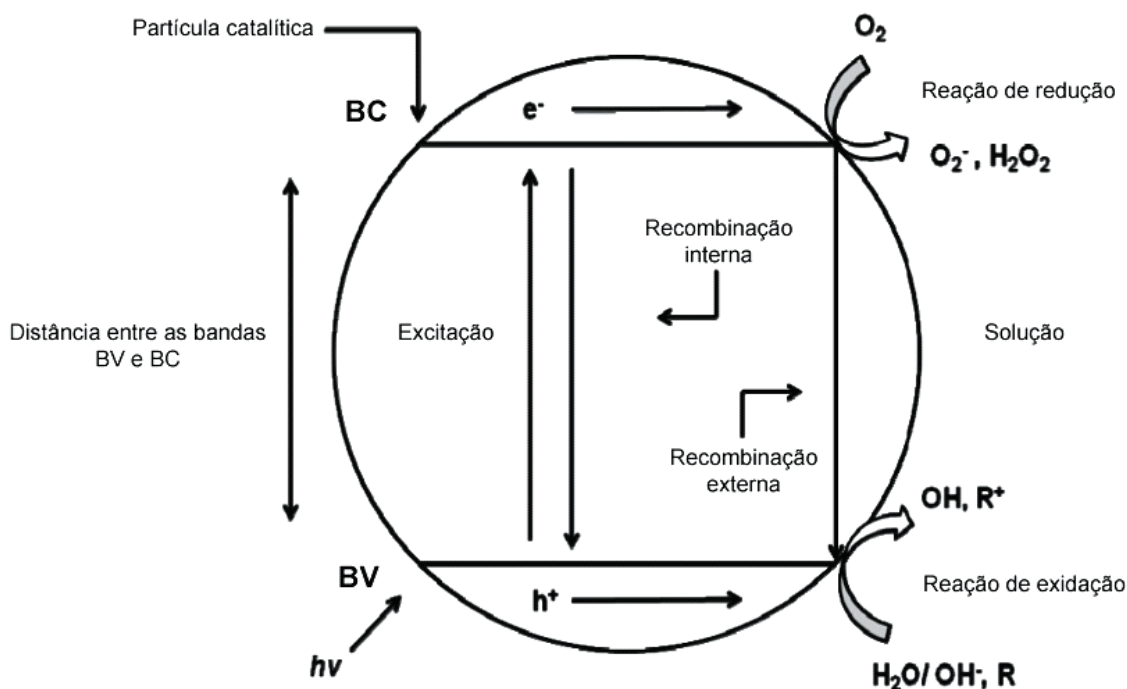
Já na reação foto-Fenton ocorre a combinação da reação de Fenton com a luz ultravioleta ou visível, propiciando um forte efeito sinérgico devido à regeneração contínua dos íons ferrosos pela foto-redução dos íons férricos, ocorrendo a geração de radicais  $HO^\bullet$  adicionais, aumentando assim a extensão da oxidação dos poluentes (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2017; PEREZ et al., 2002; LOFRANO et al., 2017). A foto-redução ocorre pela absorção de luz na faixa de até 400 nm pelos íons férricos, permitindo assim o uso da luz solar, como podemos observar na equação 7.



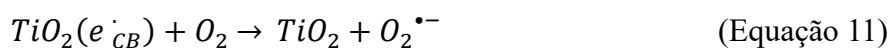
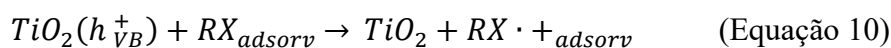
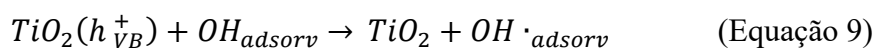
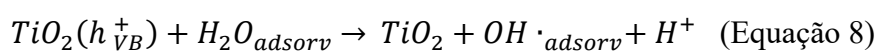
Dentre os POAs, a fotocatalise é um dos processos apresentados na literatura que demonstram bom custo-benefício, sendo muitas vezes utilizados como tratamento secundário de efluentes (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2017). A fotocatalise heterogênea é baseada na capacidade de um semicondutor criar pares de elétrons quando é irradiado pela luz com energia suficiente de fótons. Estes pares interagem diretamente com poluentes ou podem gerar radicais livres que oxidam esses compostos poluentes (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2018).

Alguns semicondutores, como por exemplo,  $TiO_2$ ,  $CdS$ ,  $ZnO$ , e outros, possuem uma estrutura eletrônica composta por uma banda de valência totalmente ocupada (BV) e uma outra banda de condução vazia (BC). Desta forma, a estrutura eletrônica deste semicondutor permite que eles possam atuar como sensibilizadores da luz induzida pelo processo de oxidação (OLIVEIRA et al., 2012). Esse mecanismo pode ser observado na Figura 4, onde a banda de valência e condução do semicondutor está apresentada ao longo de uma partícula semicondutora esférica. As reações envolvidas estão demonstradas nas equações 8 a 11.

**Figura 4.** Esquema da fotocatalise heterogênea em uma superfície de partícula de um semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ).



Fonte: OLIVEIRA et al., 2012 modificado.



Pode ser observado que os radicais hidroxilas formados promovem as reações de oxidação na degradação dos poluentes orgânicos, e os elétrons promovidos para a banda de condução também reduzem o oxigênio disponível à radicais superóxidos, sendo a presença do oxigênio necessária em todos os processos de degradação oxidativa. (OLIVEIRA et al., 2012). O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o semiconductor mais utilizado, por ser inerte química e biologicamente, por possuir boa estabilidade química e absorver parte da radiação do

espectro solar (SINGH et al., 2020). Na fotocatalise as espécies oxidantes geradas responsáveis pela degradação dos compostos alvos são radicais hidroxilas  $\text{HO}^\bullet$  e radicais superóxidos ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) (LOFRANO et al., 2017; SINGH et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2012). Entre os POAs, o processo fenton, foto-Fenton e a fotocatalise são processos promissores na degradação de compostos orgânicos devido ao seu baixo custo com os reagentes e a menor demanda de energia (LOFRANO et al., 2017). A fotocatalise heterogênea tem demonstrado ser eficiente na purificação de matrizes aquosas, contendo poluentes emergentes (VENANCIO et al., 2018). O desenvolvimento de plantas piloto solares tem chamado ainda mais atenção para fotocatalise, pois essa tecnologia permite o aumento da eficiência de absorção de fótons, possibilitando assim o tratamento de efluentes em grande escala, como por exemplo a instalação de coletores CPCs projetadas para aplicações fotocatalíticas solares (CARBAJO et al., 2016).

#### 3.4 MINERAIS NATURAIS DE FERRO COMO CATALISADOR

O ferro é o elemento mais abundante da Terra, apresentando um percentual de 35% da massa total do planeta, estando a maior parte do ferro da crosta terrestre na forma de  $\text{Fe}^{2+}$  que rapidamente é oxidado na superfície à  $\text{Fe}^{3+}$  (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Os principais minérios de ferro de origem natural são a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) (LAI et al., 2021). Devido às suas propriedades elétricas, físico-químicas, magnéticas, e morfológicas, esses óxidos de ferro se tornaram muito importantes do ponto de vista tecnológico e científico, sendo aplicados em processos de adsorção e catálise, principalmente por causa das suas propriedades oxidativas e texturais (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; SÉTIFI et al., 2019). O Brasil é o segundo maior produtor mundial de minério de ferro, alcançando uma produção de aproximadamente 490 milhões de toneladas por ano. O minério brasileiro apresenta um elevado percentual de ferro (até 70%) na forma de hematita, juntamente com limonita e algumas impurezas como alumina, sílica, argila, e entre outras (ROJAS-MANTILLA; AYALA-DURÁN; PUPO NOGUEIRA, 2019).

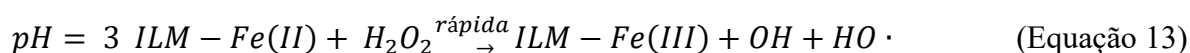
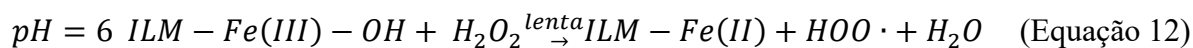
Recentemente minerais naturais a base de ferro tem chamado a atenção de pesquisadores, não apenas pela sua disponibilidade e baixo custo, mas principalmente pelo fato de apresentarem uma boa atividade catalítica na remoção de poluentes orgânicos (LAI et al., 2021). Os minerais naturais de ferro magnetita, hematita, goethita e ilmenita tem apresentado efeito catalítico em processos Fenton heterogêneo atuando de diversas formas:



a magnetita devido a presença dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  que funcionam como doadores de elétrons (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013); a hematita devido à disposição dos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  na superfície do material, como também os grupos hidróxidos unidos ao  $\text{Fe}^{3+}$ , formando um ambiente com maior aceitação e doação de elétrons, facilitando a transferência de elétrons para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e consequente geração de radicais  $\text{HO}^*$  (CHAN et al., 2015), e a goethita tendo a sua eficiência relacionada ao ordenamento menos compactado da sua estrutura, possibilitando a substituição isomórfica, quando comparada aos outros minerais, como a hematita e a magnetita, fazendo da goethita um catalisador indicado na degradação de diversos contaminantes recalcitrantes (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). O mineral goethita foi utilizado na síntese de um nanocompósito na degradação do fármaco naproxeno, sendo obtido 100% de degradação em 10 minutos de reação fotocatalítica (SÉTIFI et al., 2019).

Dentre os minerais naturais a base de ferro, a ilmenita tem se destacado nos processos catalíticos de degradação de contaminantes ambientais. A ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) é uma substância também conhecida como titanato de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{FeTiO}_3$ , podendo possuir teores variáveis de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  e outros elementos (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2016). O depósito mais importante de ilmenita no Brasil, situa-se em Mataraca, no estado da Paraíba (SILVA et al., 2008). As areias monazíticas brasileiras encontradas principalmente em regiões costeiras, são compostas basicamente de sílica, contendo minerais acessórios como espinélios, granadas, rutilo, zirconita, monazita e ilmenita (NURDIN et al., 2016). A ilmenita é beneficiada pelas Indústrias Nucleares Brasileiras quando é extraída a monazita, empregada para obtenção dos lantanídeos Tório (Th) e Urânio (U). Nessa extração, a ilmenita é obtida como subproduto, junto com o rutilo e a zirconita, sendo a ilmenita vendida como minério de Ti de baixo valor comercial (SILVA et al., 2008). Apesar da sua composição catalítica natural, alta disponibilidade e baixo custo, a ilmenita é um geocatalisador pouco estudado (PATAQUIVA-MATEUS; ZEA; RAMIREZ, 2017). A ilmenita apresenta uma grande quantidade de ferro e titânio na sua estrutura, 37 e 36% respectivamente, sendo muito utilizada como matéria prima na produção de óxido de titânio, e também como um catalisador heterogêneo natural nos processos oxidativos avançados na remoção de poluentes (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2016), merecendo uma atenção especial devido aos seu caráter ambientalmente correto, e também por apresentar baixos custos para o processo (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2017a). Uma das vantagens do uso da ilmenita como catalisador é que ela apresenta duas fases ativas: o íon ferro para o processo Fenton e o  $\text{TiO}_2$  para o processo fotocatalítico, ou seja, duas atividades

em um catalisador, além da sua estabilidade contra a lixiviação de ferro à valores de pH ácido (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2018). Propriedades fotocatalíticas da ilmenita promovem a decomposição do  $H_2O_2$  em radicais hidroxilas, e com a luz UV-Vis sobre o Fe(II), ocorre a oxidação à Fe (III), aumentando ainda mais a decomposição do  $H_2O_2$ , como podemos observar nas reações demonstradas (Equação 12 e 13) (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2018).



Ocorrendo a reação Fenton no escuro, o pH =3 desempenha um papel fundamental no percentual de mineralização do composto alvo, sendo observado que esse percentual variou de 50% em pH=3 para quase 0% em pH=6 na degradação do contaminante Fenol (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2017a). Com a presença de luz UV-Vís, o processo foto-Fenton permitiu superar essa dependência do pH, aumentando o percentual de mineralização do fenol, devido a presença de luz no ciclo Fe(II) – Fe(III), aumentando a taxa de decomposição do  $H_2O_2$ , reação mais rápida, e conseqüentemente geração de mais radicais oxidantes no processo (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2018). O uso do mineral ilmenita na degradação de antibióticos foi observado para sulfonamidas, obtendo uma elevada atividade na presença de  $H_2O_2$  em 15 minutos de reação (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2017a). Nesse estudo foi utilizado a água ultrapura como matriz, alcançando um percentual de degradação próximo de 90%.

O potencial da aplicação dos minerais naturais magnetita, hematita e ilmenita utilizado em um processo Fenton heterogêneo foi estudado em diferentes condições de trabalho que envolve temperatura (25 – 90°C), concentração de  $H_2O_2$  (250 – 1000 mg. L<sup>-1</sup>), e concentração do catalisador (1 – 4 g.L<sup>-1</sup>) (MUNOZ et al., 2017a). Nesse trabalho foi demonstrado que esses minerais podem ser eficientes catalisadores na degradação do poluente fenol à 75°C, permitindo a conversão completa do poluente com elevado percentual de mineralização (70 - 80%) (MUNOZ et al., 2017a). Em outro estudo, a ilmenita mostrou ter aplicação no processo foto-Fenton sob luz solar em que foi observado uma rápida redução de Fe(III) a Fe(II), decompondo o  $H_2O_2$  em radicais HO•, sendo alcançado uma mineralização quase completa do fenol à 100 mg.L<sup>-1</sup> (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2016).

O processo de fotocatalise e o foto-Fenton foram comparados quanto a sua eficiência de remoção dos antibióticos sulfadimetoxina e sulfametizol utilizando a ilmenita como

catalisador (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2017c). A reação ocorreu com o pH 3,0, temperatura de 30 °C e radiação UVA. Os resultados mostraram que foi obtido um percentual de 35% de remoção no processo de fotocatalise, e 85% no processo foto-Fenton, sendo observado que o processo foto-Fenton utilizou o mecanismo de hidroxilação na degradação dos antibióticos, enquanto que a fotocatalise utilizou um mecanismo de condensação em que são produzidos subprodutos de peso molecular maior que o antibiótico original (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2017c).

A composição de um mineral natural depende das características da mina e do processo de mineração, e desta forma, mesmo sendo a hematita o mineral natural de ferro mais abundante, outros minerais naturais de interesse catalítico, também podem estar presentes no material de extração (AYALA-DURÁN; HAMMER; PUPO NOGUEIRA, 2020). Resíduos da mineração de ferro podem conter até 67% de óxidos de ferro, tornando-se um material atrativo para uso como catalisadores em processos Fenton heterogêneo na degradação de contaminantes (ROJAS-MANTILLA; AYALA-DURÁN; PUPO NOGUEIRA, 2019). Amostras de um resíduo de mineração coletadas em Minas Gerais, Brasil, foram caracterizadas, sendo detectado a presença de vários minerais, entre eles a hematita, goethita e magnetita, mostrando que em um resíduo de mineração pode conter diversos minerais, entre eles minerais com capacidade catalítica para degradação de poluentes orgânicos ambientais (WOLFF; DA COSTA; DE CASTRO DUTRA, 2010). Um resíduo de mineração de ferro foi utilizado como catalisador no processo foto-Fenton heterogêneo na degradação do antibiótico sulfatiazol, obtendo uma concentração do antibiótico abaixo do limite de detecção em 40 minutos de reação (ROJAS-MANTILLA; AYALA-DURÁN; PUPO NOGUEIRA, 2019). O uso de minerais naturais de ferro nos processos oxidativos avançados em meio aquoso tem se mostrado eficiente na remoção de poluentes orgânicos ambientais (AYALA-DURÁN; HAMMER; PUPO NOGUEIRA, 2020; GARCÍA-MUÑOZ et al., 2016, 2017c, 2018; MUNOZ et al., 2017a; ROJAS-MANTILLA; AYALA-DURÁN; PUPO NOGUEIRA, 2019; WOLFF; DA COSTA; DE CASTRO DUTRA, 2010), chamando a atenção para o relevante potencial econômico e ambiental do uso de resíduos de mineração de ferro como catalisadores, principalmente em processos foto-Fenton na remoção de contaminantes ambientais (AYALA-DURÁN; HAMMER; PUPO NOGUEIRA, 2020).

### 3.5 PRODUTOS DA TRANSFORMAÇÃO

O monitoramento dos produtos de transformação (PTs) gerados durante o processo de degradação dos contaminantes é tão importante quanto o tratamento de remoção dos mesmos no ambiente (RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2019). A natureza dos PTs é indeterminada, podendo alguns dos PTs serem mais tóxicos ou persistentes que o seu composto original (BOXALL et al., 2004), como é possível observar com o fármaco aciclovir, que após tratamento produziu dois PTs que apresentaram maior toxicidade, sendo avaliada pela diminuição na reprodução de *Daphnia magna* em 40%, e inibição do crescimento de algas verdes (SCHLÜTER-VORBERG et al., 2015). O medicamento carbamazepina que é reconhecidamente persistente no ambiente aquático e tóxico à organismos como bactérias, algas e peixes, apresentou PTs com capacidade elevada de genotoxicidade após tratamento convencional em uma estação de efluente municipal (BREZINA et al., 2017).

Antibióticos cefalosporínicos também formaram PTs com maior toxicidade para algas verdes após tratamento por fotólise direta (WANG; LIN, 2012). PTs com maior bioatividade que o composto original foi observado para o antibiótico CIP após tratamento por cloração, obtendo uma eficiência de 100% de remoção, mas uma maior toxicidade geral foi observada na maioria dos PTs formados, e identificados a partir da relação massa/carga ( $m/c = 292; 290; 262; 333; 305; 296; 339$ ), mostrando também que a atividade antibacteriana pode ser alterada a partir da mudança dos substituintes químicos e da configuração da estrutura do CIP dependendo do tipo de tratamento (JAÉN-GIL et al., 2020). Já na degradação fotocatalítica do antibiótico CIP pelo sistema  $TiO_2/UVA$  em solução aquosa foi observado 98,3% de remoção da CIP e redução da atividade antibacteriana para *Escherichia coli* e *Bacillus subtilis*, sendo que os PTs detectados apresentaram relação massa/carga ( $m/c$ ) de 305 e 362 (VENANCIO et al., 2018). Utilizando o processo Fenton na degradação de efluentes contaminados com o antibiótico CIP foi alcançado uma eficiência de remoção de 70%, e os PTs detectados foram caracterizados como  $C_{15}H_{15}N_3O_2F$  e  $C_{12}H_{12}N_3O_3F$  (GUPTA; GARG, 2018). Uma rápida avaliação toxicológica a partir do teste de inibição respiratória do lodo ativado foi realizada observando que os PTs apresentaram uma toxicidade menor que o composto original (GUPTA; GARG, 2018). Estudos recentes tem demonstrado que a aplicação dos POA's podem reduzir a toxicidade aquática dos antibióticos da família das fluoroquinolonas, como é o caso da CIP (GUPTA; GARG, 2018).

Processos oxidativos avançados (UV; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/Persulfato) também foram utilizados na degradação do antibiótico SMX, sendo observado diferentes PTs, conforme o tipo de processo oxidativo: UV/Persulfato (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>8</sub>; C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S; C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>S; C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O; C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S; C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S; C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S), e UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S; C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O; C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>S; C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>S; C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>; C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S; C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S; C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S e C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S) (RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2019). Os PTs foram identificados por um espectrômetro de massa TOF (triplo-quadropolo), e a toxicidade dos PTs foi avaliada a partir do programa ECOSAR com o microrganismo *Vibrio fischeri* indicando uma maior toxicidade dos PTs em relação ao composto original, e sendo o tratamento UV/Persulfato o que formou os PTs mais tóxicos para esse organismo (YANG et al., 2017). Utilizando outros sistemas oxidativos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC; Persulfato/UVC; Persulfato/Fe(II)/UVC; Peroximonosulfato/UVC e Peroximonosulfato/Fe(II)/UVC) na degradação do SMX foi observado a presença apenas do composto intermediário (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NO), comum em todos os tratamentos realizados de oxidação do SMX, tanto pela via de oxidação com o radical OH<sup>•</sup> como também com o radical SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>. Nesse estudo a avaliação toxicológicas dos PTs não foi realizada (RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2019).

Processos oxidativos avançados também tem sido utilizado na degradação do antibiótico TET, apresentando elevada eficiência de remoção, como pode ser observado com o sistema fotocatalítico Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ Persulfato em que foi alcançado um percentual de remoção de 95,9% em 60 minutos de reação com a formação de seis PTs identificados a partir da relação massa/carga (m/c): 344, 358, 274, 290, 256 e 284 (LEE et al., 2021). Elevados percentuais de remoção da TET também são alcançados com o sistema Ti/Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> na oxidação eletroquímica, identificando os PTs: C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>; C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>10</sub>; C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>; C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>12</sub>; C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>13</sub> e C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub> a partir das técnicas HPLC-MS e GC-MS (WANG et al., 2018a). O PT C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub> também foi identificado na degradação da TET pelo sistema foto-Fenton (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) apresentando um percentual de remoção de 97,1%, sendo identificados um total de quatro PTs (C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>; C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>; C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, e C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (HAN et al., 2020). Nesse estudo foi realizado uma avaliação toxicológica com o organismo *Vibrio fischeri*, em que foi medida a taxa de inibição da bioiluminescência do *Vibrio fischeri*, sendo observado que os PTs da TET apresentaram menor toxicidade que a TET, mostrando que o tratamento além do elevado percentual de remoção do antibiótico, também conseguiu reduzir a toxicidade (HAN et al., 2020).

A Tabela 8 apresenta os estudos compilados na literatura sobre a degradação dos antibióticos ciprofloxacino, sulfametoxazol e tetraciclina, e os produtos da transformação após o tratamento utilizando POAs.

**Tabela 8.** Produtos da transformação dos antibióticos ciprofloxacino, sulfametoxazol e tetraciclina após alguns tratamentos utilizando os POAs.

(continua)

Antibiótico	POAs	Técnica analítica	Produtos da transformação	Referência
Ciprofloxacino	Cl <sub>2</sub>	LC-MS	m/c = 292; 290; 262; 333; 305; 296; 339	(JAÉN-GIL et al., 2020)
Ciprofloxacino	TiO <sub>2</sub> /UVA	LC-MS	m/c = 305 e 362	(VENANCIO et al., 2018)
Ciprofloxacino	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	LC-MS	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> F e C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> F	GUPTA; GARG, 2018
Sulfametoxazol	UV; UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e UV/ Persulfato (PDS)	HPLC/QTOF	<b>UV/PDS:</b> C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S; C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> S; C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O; C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S; C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S; C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S <b>UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:</b> C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S; C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O; C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> S; C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> S; C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> ; C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S; C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S; C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	YANG et al., 2017

**Tabela 8.** Produtos da transformação dos antibióticos ciprofloxacino, sulfametoxazol e tetraciclina após alguns tratamentos utilizando os POAs.

(conclusão).

Antibiótico	POAs	Técnica analítica	Produtos da transformação	Referência
Sulfametoxazol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UVC; Persulfato /UVC; Persulfato /Fe(II) UVC; Peroximo nosulfato/ UVC e Peroximo nosulfato/ Fe(II)/ UVC	UPLC/ESI- QTOF-MS	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> NO	RODRÍGUEZ- CHUECA et al., 2019
Tetraciclina	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Persulfato	LC- MS/MS	m/c = 344; 358; 274; 290; 256 e 284	(LEE et al., 2021)
Tetraciclina	Oxidação eletroquí mica/Ti/ Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	HPLC-MS e GC-MS	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>10</sub> ; C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> N <sub>2</sub> ; C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>12</sub> ; C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>13</sub> e C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	WANG et al., 2018
Tetraciclina	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup>	UPLC/ESI- QTOF-MS	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ; C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ; C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , e C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	HAN et al., 2020

Fonte: Autor.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 ESTRATÉGIA DE BUSCA BIBLIOGRÁFICA INTEGRATIVA PARA REVISÃO DOS ESTUDOS SOBRE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS

A construção de uma revisão integrativa se inicia com a definição da pergunta de pesquisa, que deve ser feita de maneira clara e específica, permitindo uma fácil identificação das palavras-chaves a serem utilizadas na busca e uma análise direcionada dos resultados (MENDES; SILVEIRA; GALVÃO, 2008a). Para atingir o maior número de produções que atendesse ao tema aqui proposto, foram utilizadas as seguintes palavras-chaves: *ciprofloxacin*, *sulfamethoxazole*, *tetracycline*, *heterogeneous photocatalysis*, *transformation products*.

A escolha do inglês como língua principal de busca teve como objetivo aumentar o alcance de publicações encontradas já que se trata de uma língua universal, mais comumente usada em trabalhos acadêmicos, porém artigos em espanhol e português também foram incluídos desde que atendesse aos demais critérios. As palavras foram combinadas e intercaladas por operadores booleanos da seguinte forma: a combinação 1 reuniu as palavras “*tetracycline*” AND “*heterogeneous photocatalysis*”, a segunda combinação utilizou “*ciprofloxacin*” AND “*heterogeneous photocatalysis*”, a terceira combinação foi “*sulfamethoxazole*” AND “*heterogeneous photocatalysis*”, a quarta combinação foi “*sulfamethoxazole*” AND “*heterogeneous photocatalysis*” AND “*transformation products*”, a quinta combinação foi “*ciprofloxacin*” AND “*heterogeneous photocatalysis*” AND “*transformation products*”, e a sexta combinação foi “*tetracycline*” AND “*heterogeneous photocatalysis*” AND “*transformation products*”.

A pesquisa bibliográfica foi realizada utilizando a base de dados da Principal Coleção da Web of Science, por ser uma base científica internacional, que abrangem diversas áreas do conhecimento, revisadas por pares e, assim, garantem um alcance satisfatório de trabalhos publicados mundialmente. A janela de busca foi de 15 a 20 de abril de 2021 e incluiu estudos de todos os anos disponíveis com o objetivo de alcançar um maior número de trabalhos.

Outra etapa fundamental é estabelecer critérios de inclusão, como contemplar pelo menos um dos antibióticos (CIP, SMX e TET), e a degradação ter sido realizada por fotocatalise heterogênea, pois uma demanda exagerada de publicações pode introduzir vieses nas próximas etapas ou até inviabilizar a construção da revisão (MENDES; SILVEIRA;



GALVÃO, 2008b). Os trabalhos encontrados com cada combinação de palavras-chaves, na base selecionada, passaram por uma triagem inicial, a partir da leitura de cada artigo, excluindo trabalhos que se distanciassem do tema proposto, assim como aqueles que apresentaram recorrência em mais de uma busca, mantendo somente um exemplar. A partir dessa busca os trabalhos/artigos foram selecionados e avaliados, conforme as seguintes informações: nome do autor, ano, título do artigo, país/nacionalidade, contaminante estudado, concentração estudada, matriz estudada, escala, catalisador utilizado e se estava em suspensão ou imobilizado, pH, temperatura, fonte luminosa, mensuração da degradação, e principais resultados encontrados.

## 4.2 DEGRADAÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS

### 4.2.1 Materiais e reagentes

Os padrões de referência dos antibióticos Ciprofloxacino, Sulfametoxazol e Tetraciclina foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich, com um percentual de pureza de 99,9%. Foi utilizado água ultrapura (Milli Q Plus, Millipore) para a preparação das soluções, peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$  30% ACS, ISO Merck) para as reações, ácido clorídrico (HCl 32% P.A., VETEC) e hidróxido de sódio (NaOH 0,7M, Sigma Aldrich) para ajustes de pH. O catalisador foi utilizado como recebido, sem tratamento, sendo este mineral um resíduo da indústria de mineração, cedido pelo Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Plataforma Solar de Almería, Espanha. Para as determinações analíticas dos antibióticos, produtos da transformação, ferro e peróxido de hidrogênio foram utilizados ácido fórmico (Merck, 89-91%), acetonitrila grau HPLC/UV (J.T. Backer, 99,9%), metavanadato de amônio ( $NH_4VO_3$  P.A., Dinâmica), sulfato de ferro II ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  P.A., Merck), ortofenantrolina ( $C_{12}H_8N_2$  99%, Sigma-Aldrich) e ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$  P.A.- ACS, Dinâmica).

### 4.2.2 Caracterização do catalisador

Como o resíduo foi obtido de forma natural, ou seja, sem necessidade de tratamento, o mesmo não foi sintetizado ou passou por algum processo de tratamento. O catalisador na forma sólida (pó fino) foi caracterizado por difração de raios-X (DRX); análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET) para obtenção da área superficial e volume total do poro; microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por

raios X (XPS). A caracterização dos materiais foi realizada pela equipe da Divisão de Metrologia de Materiais – DIMAT do INMETRO, e essas técnicas são descritas a seguir.

#### 4.2.2.1 Difração de raios - X (DRX)

Os padrões de DRX das amostras foram obtidos através do difratômetro Brüker D8 Focus na geometria Bragg-Brentano, usando radiação Cu K-alfa e um monocromador secundário de cristal de grafite. Os padrões de difração foram coletados em uma faixa de 2 de 10° a 80° em um passo de 0,02° 2 e tempo de aquisição de 20 seg por passo com detector de cintilação. A determinação da composição da fase e a estimativa do tamanho médio do cristalito foi realizada no software Topas-Academic. A função do instrumento foi obtida na mesma configuração instrumental usando o material de referência padrão NIST SRM1976 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O método Rietveld de ajuste de padrão de difração e refinamento estrutural (microestrutural) por abordagem de convolução para a modelagem de perfil de picos implementado no software Topas-Academic foi utilizado para obter a composição da fase cristalina e os tamanhos médios de cristalitos das respectivas fases. A função Voigt foi empregada para modelar o efeito de tamanho dos cristalitos, que consiste em um alargamento característico dos picos de difração de raios X (STOKES; WILSON, 1942).

#### 4.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem do material foi adquirida usando o microscópio Helios Nanolab 650 Dual Beam, equipamento pertencente à Divisão de Metrologia de Materiais – DIMAT (INMETRO). As imagens de MEV foram obtidas usando 2 kV, 13 pA, filamento FEG e detectores de ETD e TLD. Para obtenção das imagens as amostras foram inseridas em fitas condutoras adesivas de carbono.

#### 4.2.2.3 Análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET)

A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), e as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram medidas usando o equipamento Quantachrome Instruments, modelo Autosorb-1. Para determinação da área superficial a amostra do resíduo foi degaseificada a 130 °C durante 20 h, e as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram medidas à 77 K (-196 °C).

#### 4.2.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios - X (XPS)

O X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) também é chamado de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) é uma técnica usada para explorar as propriedades dos átomos, moléculas, sólidos e superfícies, baseada no efeito fotoelétrico. Desta forma, esta técnica consiste em irradiar a superfície de uma amostra à vácuo com uma fonte de raios X monoenergética, e analisar a energia cinética dos fotoelétrons emitidos (RODRIGUES, 2014). A análise por XPS do resíduo foi realizada em condições de ultra-alto vácuo (pressão de base =  $10^{-10}$  mbar) utilizando fonte de raio-X Al ( $K\alpha=1486,7$  eV), onde a corrente de emissão ajustada foi de 20 mA e tensão de 15 kV. Os espectros tipo varredura foram adquiridos na faixa de 1100 – 0 eV, tempo de aquisição de 0,3 eV, e passo de energia do analisador de 20 eV. Os espectros em alta resolução foram coletados em diferentes regiões: Zn 2p, Fe 2p, O 1s, Ca 2p, C 1s e Si 2p. O software CasaXPS foi utilizado para o tratamento dos espectros.

### 4.3 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL

#### 4.3.1 Experimentos preliminares de fotodegradação

O sistema reacional utilizado para os experimentos foi formado por um reator de vidro cilíndrico fechado (total volume = 500 mL) com iluminação interna e uma área iluminada de 179 cm<sup>2</sup> (Figura 5). Uma lâmpada foi colocada na linha central dentro de um bulbo de quartzo para evitar o contato com a amostra, agitadores magnéticos foram posicionados na parte inferior do reator, e um sistema de recirculação de água manteve uma temperatura constante de 25 °C. A lâmpada utilizada foi de 6W (21 cm de comprimento e 2,6 cm de diâmetro), emitindo radiação na UVA (Black Light – Philips F6T5/BL faixa de 350 a 400 nm com pico em 356 nm e 6.80 mW cm<sup>-2</sup>). Uma solução combinada dos três antibióticos à 200 µg. L<sup>-1</sup> foi utilizada para cada experimento, mantendo um volume constante de 500 mL no reator. Os experimentos foram realizados na ausência do catalisador e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (fotólise UVA); somente o catalisador no escuro para verificar a adsorção (catalisador = 500 mg. L<sup>-1</sup>); somente o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no escuro (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 120 mg. L<sup>-1</sup>); catalisador e peróxido de hidrogênio no escuro (catalisador/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 500/120 mg. L<sup>-1</sup>). Os experimentos com luz UVA foram realizados com o catalisador (catalisador/UV 500 mg. L<sup>-1</sup>); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (120 mg. L<sup>-1</sup>); catalisador/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (500/120 mg. L<sup>-1</sup> in pH 3, 5 e 6). Adicionalmente, experimentos em pH 3 foram realizados

variando a concentração do catalisador:  $\text{H}_2\text{O}_2$  em proporções de 500:50 e 100:24  $\text{mg. L}^{-1}$ , respectivamente.

**Figura 5:** Reator de bancada para os ensaios de fotodegradação



Fonte: Autor.

#### 4.3.2 Otimização da remoção dos antibióticos usando o *design of experiments* (DoE)

Devido aos ensaios preliminares, a faixa de concentração do catalisador estudada foi de 40 – 500  $\text{mg. L}^{-1}$ , a relação estequiométrica  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,3 – 1,7, e a faixa de pH de 2,5 – 5,5 usando  $\text{HCl}$  e  $\text{NaOH}$  para ajuste do pH (Tabela 9).

**Tabela 9.** Condições experimentais em termos de concentração do catalisador, peróxido de hidrogênio e pH usadas no DCCR.

Variáveis	Código	Valores das variáveis				
		-1.68	-1	0	+1	+1.68
Concentração do catalisador ( $\text{mg L}^{-1}$ )	X1	40	133,09	270	406,91	500
$\text{H}_2\text{O}_2$ (relação estequiométrica $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ )	X2	0,3	0,58	1,0	1,42	1,7
pH	X3	2,5	3,11	4,0	4,89	5,5

Fonte: Autor.

Para o planejamento DCCR com três variáveis independentes foram executados um total de 19 experimentos. Oito experimentos referentes ao planejamento fatorial  $2^k$  (todas as combinações possíveis de valores codificados entre +1 e -1) para  $k=3$  variáveis, seis experimentos relacionados aos pontos axiais (+1,68 e -1,68) e mais cinco experimentos para repetições do ponto central. Esses dados foram obtidos utilizando o software Statística 10.0. A Tabela 10 apresenta a matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com as variáveis codificadas e seus respectivos valores reais.

**Tabela 10.** Matriz do planejamento DCCR com os valores das variáveis reais e codificados (entre parênteses).

(continua)

<b>Experimento</b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>	<b>Concentração catalisador (mg/L)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>pH</b>
<b>1</b>	-1	-1	-1	133,09	0,58 (18,53mg/L)	3,11
<b>2</b>	+1	-1	-1	406,91	0,58 (56,64mg/L)	3,11
<b>3</b>	-1	+1	-1	133,09	1,42 (45,36 mg/L)	3,11
<b>4</b>	+1	+1	-1	406,91	1,42 (138,67mg/L)	3,11
<b>5</b>	-1	-1	+1	133,09	0,58 (18,53mg/L)	4,89
<b>6</b>	+1	-1	+1	406,91	0,58 (56,64mg/L)	4,89
<b>7</b>	-1	+1	+1	133,09	1,42 (45,36 mg/L)	4,89
<b>8</b>	+1	+1	+1	406,91	1,42 (138,67mg/L)	4,89
<b>9</b>	-1,68	0	0	40	1,0 (9,6 mg/L)	4,0
<b>10</b>	+1,68	0	0	500	1,0 (120 mg/L)	4,0
<b>11</b>	0	-1,68	0	270	0,3 (19,44 mg/L)	4,0

**Tabela 10.** Matriz do planejamento DCCR com os valores das variáveis reais e codificados (entre parênteses).

(conclusão).

<b>Experimento</b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>	<b>Concentração catalisador (mg/L)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>pH</b>
<b>12</b>	0	+1,68	0	270	1,7 (110,16 mg/L)	4,0
<b>13</b>	0	0	-1,68	270	1,0 (64,8 mg/L)	2,5
<b>14</b>	0	0	+1,68	270	1,0 (64,8 mg/L)	5,5
<b>15</b>	0	0	0	270	1,0 (64,8 mg/L)	4,0
<b>16</b>	0	0	0	270	1,0 (64,8 mg/L)	4,0
<b>17</b>	0	0	0	270	1,0 (64,8 mg/L)	4,0
<b>18</b>	0	0	0	270	1,0 (64,8 mg/L)	4,0
<b>19</b>	0	0	0	270	1,0 (64,8 mg/L)	4,0

Fonte: Autor.

Após a otimização das variáveis foram realizados experimentos na matriz efluente e na matriz água ultrapura com adição de sequestrantes de radical para avaliar as principais espécies reativas envolvidas na degradação de cada antibiótico. A influência da matriz foi avaliada utilizando o efluente obtido da Estação de Tratamento de Efluentes (WWTP) da Fiocruz, localizada no Rio de Janeiro, Brasil. As amostras de águas residuais foram coletadas após passarem pelo sistema de tratamento biológico secundário de lodos ativados, e a caracterização do efluente pode ser visualizada na Tabela 11. A caracterização físico-química do efluente foi realizada seguindo os procedimentos da APHA (2017). Coliformes totais e *E. coli* foram quantificados pelo método de Colilert (BORDNER; WINTER; SCARPINO, 1978).

**Tabela 11.** Características físicas e químicas do efluente da ETE

Parâmetros analisados	Valor
Temperatura (°C)	23,1
pH	7,3
Eh (mV)	-30,5
Condutividade ( $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ )	550,6
Turbidez (NTU)	3,4
Sólidos Totais ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	81,3
Sólidos Suspensos Totais ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	27,4
DQO (mg/L)	19,2
Carbono Orgânico Total ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	2,1
Carbono Total ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	7,7
Nitrogênio Total ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	4,1
Fósforo Total ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	0,6

Fonte: Autor.

A determinação das principais espécies reativas geradas durante o tratamento fotocatalítico dos antibióticos foi avaliada a partir da adição de sequestrantes (scavengers) (CHEN et al., 2021a; DAS et al., 2020; JIMÉNEZ et al., 2015; NETO et al., 2021; PETALA et al., 2021; SENASU et al., 2020) ao meio reacional otimizado, utilizando o mesmo foto-reator, de acordo com a Tabela 12.

**Tabela 12.** Estratégia para determinar a principal espécie reativa envolvida na fotocatalise dos antibióticos.

(continua)

Espécie reativa inibida	Sequestrante adicionado	Mecanismo de avaliação
$\text{OH}^\bullet$	2-propanol (0.14 M)	A degradação ocorre, participação de ( $e^-$ , $\text{O}_2^{\bullet-}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , $h^+$ )
$h^+$ e $\text{OH}^\bullet$	KI ( $1.2 \times 10^{-3}$ M) e 2-propanol (0.14 M)	A degradação ocorre, participação de ( $e^-$ , $\text{O}_2^{\bullet-}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ )

**Tabela 12.** Estratégia para determinar a principal espécie reativa envolvida na fotocatalise dos antibióticos.

(conclusão).

<b>Espécie reativa inibida</b>	<b>Sequestrante adicionado</b>	<b>Mecanismo de avaliação</b>
O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> e OH <sup>•</sup>	Tiron (3 x 10 <sup>-5</sup> M) e 2-propanol (0.14 M)	A degradação ocorre, participação de (e <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , h <sup>+</sup> )

Fonte: CHEN et al., 2021., JIMÉNEZ et al., 2015., NETO et al., 2021., PETALA et al., 2021.

#### 4.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

##### 4.4.1 Determinação dos antibióticos

Os antibióticos foram quantificados por um HPLC (Agilent 1200) usando um detector de arranjo de diodos. A separação dos antibióticos foi realizada utilizando uma coluna C18 Eclipse (4.0 mm x 250 mm x 5 mm) à 25°C. A fase móvel foi formada por 80% de uma solução aquosa de ácido fórmico 0,1% (B) e 20% acetonitrila (A), 80:20, e o gradiente de eluição foi 0 – 8,0 min, 80% B; 8,0 – 9,0 min, 15% B; 9,0 – 11,0 min, 80% B; e 11,0 – 16,0 min, 80% B. A razão do fluxo foi de 1,2 mL.min<sup>-1</sup>, e o comprimento de onda foi monitorado, sendo 277 nm para o CIP, 265 nm para o SMX, e 360 nm para a TET. Os limites de detecção (LD) foram 0,25, 0,50 e 1,12 µg. L<sup>-1</sup> e de quantificação (LQ) foram 5,0, 10, e 25 µg. L<sup>-1</sup> para SMX, CIP e TET, respectivamente. As amostras foram filtradas usando uma seringa com filtro de nylon (0,45 µm x 13 mm) antes da análise no HPLC. O consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual foi determinado de acordo com o método com metavanadato de amônio, conforme descrito por Nogueira., Oliveira., Paterlini (2005), e o ferro dissolvido em água foi analisado utilizando o método ISO 6332:2009.

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DA TRANSFORMAÇÃO (PTs)

Após a realização dos ensaios de fotodegradação nas condições otimizadas, amostras de 5 ml foram coletadas nos diferentes tempos (0, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90 e 120 minutos), as reações foram interrompidas pela adição de uma solução 28% p/v de bissulfito de sódio à



cada amostra, imediatamente após à coleta. As amostras dos antibióticos degradados em água ultrapura foram filtradas, primeiramente com um filtro de microfibras de vidro de 0,7  $\mu\text{m}$  (Millipore) e posteriormente em membrana de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore).

A técnica analítica utilizada na determinação dos produtos da transformação foi a cromatografia em fase líquida (LC) (Shimadzu Nexera X2) acoplada à um espectrômetro de massas quadrupolo por tempo de voo QTOF (BrukerDaltonics, Impact II) (LC-QTOF MS). O sistema LC foi equipado com uma coluna analítica de fase reversa C18 Hypersil GOLD (150 mm x 2,1 mm x 3  $\mu\text{m}$ ). Durante a análise a temperatura da coluna foi mantida à 35°C. A fase móvel foi constituída por uma mistura de metanol (MeOH) acidificado com 0,1% de ácido fórmico (A) e água MilliQ acidificada com 0,1% de ácido fórmico à um fluxo de 0,5 mL. min<sup>-1</sup>. Um gradiente progressivo foi realizado: 0 a 1 min 95% B; 0 a 11 minutos 95% B para 5% B, com uma rampa linear mantida por 3 minutos, de 14 para 16 minutos foi de 5% B para 95% B em uma rampa linear mantida por 4 minutos. O tempo total de cada análise foi de 20 minutos, e o volume de injeção foi 10  $\mu\text{L}$ . O espectrofotômetro de massas QTOF foi operado no modo de ionização positiva usando as seguintes condições: capilar 4000 V, nebulizador 40 psi, gás de secagem 9,0 L. min<sup>-1</sup>, temperatura do gás 200°C, End Plate Offset 500 V, e uma solução de formiato de sódio foi utilizada como calibrador em cada amostra. O sistema QTOF MS foi operado em modo de aquisição de dissociação induzida por colisão de banda larga (bbCID – perfil de fragmentação) que forneceu um espectro MS e MS/MS ao mesmo tempo. Todas as informações do MS foram gravadas na faixa m/c de 50 – 1200 com uma taxa de varredura de 2 Hz. O modo do bbCID permitido para o trabalho com duas energias de colisão diferentes: uma para o MS de 4 eV, e a segunda que aplica 25 eV para obter o espectro MS/MS. O software DataAnalysis 4.2 foi utilizado, e em muitos casos, para íons com um desvio de aproximadamente 5 ppm de erro foi atribuída uma composição elementar possível e equivalente de dupla ligação (RDB). A Tabela 13 apresenta os PTs identificados provisoriamente por LC-QTOF MS usando uma estratégia de triagem suspeita.

**Tabela 13.** Antibióticos e PTs identificados provisoriamente por LC-QTOF MS usando estratégia de triagem suspeita

(continua)

Antibiótico	Tr (min)	Experimental <i>m/c</i>	Fórmula Íon [M+H] <sup>+</sup>	Calculado <i>m/z</i>	Erro (ppm)	mSigma	RDB
<b>CIP</b>	5,3	332.1408	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	332.1405	-0.9	5	9.5
		314.1304	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	314.1299	-1.4	3.3	10.5
		288.1508	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> FN <sub>3</sub> O	288.1507	-0.5	9.2	8.5
		274.0988	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	274.0986	-0.6	12.9	9.5
		245.1085	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> FN <sub>2</sub> O	245.1085	-0.3	8.3	8.5
		231.0566	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	231.0564	-0.6	8.6	9.5
<b>PT 348 CIP</b>	5,4	348.1361	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	348.1354	-1.9	3.6	9.5
		330.1251	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	330.1248	-0.7	226.9	10.5
		304.1458	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	304.1456	-0.8	22.5	8.5
		287.0827	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	287.0826	-0.3	32.8	10.5
		261.1034	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	261.1034	0	9.1	8.5
		247.0515	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	247.0513	-0.6	9.9	9.5
<b>CIP TP 263</b>	6,3	263.0825	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	263.0826	0.6	14.3	8.5
		285.0647	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> FN <sub>2</sub> NaO <sub>3</sub>	285.0646	-0.5	39.4	8.5
		245.0717	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	245.0721	1.7	9.6	9.5
		217.0771	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> FN <sub>2</sub> O	217.0772	0.4	20.9	8.5
<b>CIP TP 330</b>	4,6	330.1452	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	330.1448	-1.2	5.7	9.5
		352.1273	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>4</sub>	352.1268	-1.4	23.6	9.5
		312.1343	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	312.1343	-0.1	10.2	10.5
		272.1031	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	272.103	-0.5	24.4	9.5
		229.0608	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	229.0608	-0.1	11.4	9.5
<b>TP CIP 306</b>	5,0	306.1246	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	306.1248	0.7	22.9	8.5
		328.1076	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> FN <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub>	328.1068	-2.4	n.a.	8.5
<b>SMX</b>	4,9	254.0595	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	254.0594	-0.5	9.1	6.5
		276.0415	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	276.0413	-0.6	7.1	6.5

**Tabela 13.** Antibióticos e PTs identificados provisoriamente por LC-QTOF MS usando estratégia de triagem suspeita

(continuação)

Antibiótico	Tr (min)	Experimental <i>m/c</i>	Fórmula Íon [M+H] <sup>+</sup>	Calculado <i>m/z</i>	Erro (ppm)	mSigma	RDB
		156.0113	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> S	156.0114	0.6	8.3	4.5
		108.0444	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO	108.0444	0.2	3.1	4.5
		99.0553	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	99.0553	0.2	6	2.5
		92.0495	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N	92.0495	0.2	288.5	4.5
<b>TP SMX 268</b>	4,1	268.0383	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	268.0387	1.1	30.2	7.5
<b>TP SMX 270</b>	4,7	270.0543	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	270.0543	0.1	15.6	6.5
		292.0363	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>4</sub> S	292.0362	-0.2	12.5	6.5
		124.0393	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	124.0393	0.3	8.7	4.5
		109.0521	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	109.0509	-11.7	3.5	4.5
		108.0445	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO	108.0444	-0.6	589.9	4.5
		99.0553	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	99.0553	0	25.3	2.5
<b>TP SMX 271</b>	5,0	271.0383	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	271.0383	0.2	14.6	6.5
		293.0203	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>5</sub> S	293.0203	0	9.5	6.5
		172.9901	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	172.9903	1	14.1	4.5
		137.035	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	137.0346	-3.5	57.6	5.5
		125.0233	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	125.0233	0	167.1	4.5
		99.0553	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	99.0553	-0.6	33.8	2.5
<b>TP SMX 272</b>	2,4	272.0697	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	272.0700	1.1	5	5.5
		294.0564	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>4</sub> S	294.0519	-15.2	109.5	5.5
		156.0112	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> S	156.0114	1.4	8.7	4.5
<b>TP SMX 99</b>	1,9	99.0554	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	99.0553	-1.2	1.8	2.5
<b>TP SMX 288</b>	1,8	288.0652	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	288.0649	-1.1	21.5	5.5
		310.0465	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>5</sub> S	310.0468	0.9	11.9	5.5
		156.0111	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> S	156.0114	1.6	28.9	4.5
<b>TET</b>	4.8	445.1608	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	445.1605	-0.6	3.5	11.5
		428.1349	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>8</sub>	428.134	-2.2	5.7	12.5
		410.1237	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>7</sub>	410.1234	-0.7	12.7	13.5

**Tabela 13.** Antibióticos e PTs identificados provisoriamente por LC-QTOF MS usando estratégia de triagem suspeita

(conclusão).

Antibiótico	Tr (min)	Experimental <i>m/c</i>	Fórmula Íon [M+H] <sup>+</sup>	Calculado <i>m/z</i>	Erro (ppm)	mSigma	RDB
		392.1132	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>6</sub>	392.1129	-0.8	9	14.5
		365.0657	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> O <sub>7</sub>	365.0656	-0.3	5.3	14.5
		154.0498	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub>	154.0499	0.7	1.6	4.5
<b>TP TET 461(A)</b>	4,9	461.1561	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	461.1555	-1.4	24.8	11.5
		444.1303	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>9</sub>	444.1289	-3.1	n.a.	12.5
		400.1400	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>7</sub>	400.1391	-2.4	n.a.	11.5
<b>TP TET 461(B)</b>	5,5	461.1566	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	461.1555	-2.4	44.7	11.5
		444.1300	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>9</sub>	444.1289	-2.5	21.1	12.5
		400.1401	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>7</sub>	400.1391	-2.6	18.8	11.5

Tr – tempo de retenção; *m/c* – relação massa/carga; RDB – Composição elementar possível e equivalente de dupla ligação.

Fonte: Autor.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 REVISÃO DOS ESTUDOS SOBRE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNA NA DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS**

A partir da busca bibliográfica 52 artigos foram selecionados e avaliados conforme as seguintes informações: nome do autor, ano, título do artigo, país/nacionalidade, contaminante estudado, concentração estudada, matriz estudada, escala do reator, catalisador utilizado e se estava em suspensão ou imobilizado, pH, temperatura, fonte luminosa, e mensuração da degradação para cada antibiótico: CIP (Tabela 14), SMX (Tabela 15) e TET (Tabela 16).

**Tabela 14.** Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico CIP

(continua)

Ref.	[CIP]	Matriz	Escala	Catalisador	[Catalisador]	Caracterização	S ou I	pH	(°C)	Fonte	Mensuração
Durán-Álvarez et al., 2015	30 mg. L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	Au, Ag and Cu/ TiO <sub>2</sub>	0,5 g.L <sup>-1</sup>	EDS, TEM, BET, DRS	S	NI	25	luz solar e UVC (1500 W, Xenon, 500 W)	100 % degradação em 90 min
Durán-Álvarez et al., 2019	30 mg.L <sup>-1</sup> e 50 µg.L <sup>-1</sup>	água destilada e torneira	lab	AgBr/Ag/Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	0,5 g.L <sup>-1</sup>	XRD, TEM, SEM, XPS, DRS, BET	S	NI	25	luz visível, Xenon 50 W	57% degradação (água destilada:30 mg. L <sup>-1</sup> ), e 100% (água torneira: 50 µg. L <sup>-1</sup> )

**Tabela 14.** Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico CIP

Ref.	[CIP]	Matriz	Escala	Catalisador	[Catalisador]	Caracterização	S ou I	pH	(°C)	Fonte	Mensuração
Eskandari et al., 2017	10 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada e torneira	lab	ZnO	0,15 g.L <sup>-1</sup>	XRD	S	3,0 e 8,0	NI	UV (Hg, 9 W)	100% degradação (água destilada), 91,6% (água torneira), 140 min
Díaz-Sánchez et al., 2021	20 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	F-TiO <sub>2</sub> -IL[HT]-500	0,5 g.L <sup>-1</sup>	XRD, XRF, TEM, EDS	S	NI	NI	UV (300 W)	90% degradação, 10 min
Kumar Das et al., 2019	NI	água destilada	lab	ZFCN-20PPY	NI	HR-TEM, SEM, FTIR, XPS, EDS, Raman spectroscopia, N <sub>2</sub> isotherm	S	NI	NI	luz isível	92% degradação, 120 min

(continuação)

**Tabela 14.** Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico CIP

Ref.	[CIP]	Matriz	Escala	Catalisador	[Catalisador]	Caracterização	S ou I	pH	(°C)	Fonte	Mensuração
Lai et al., 2018	10 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	CuS/BiVO <sub>4</sub>	1 g.L <sup>-1</sup>	TEM, EDS, XRD, XPS, DRS, EIS, ESR	S	NI	NI	luz visível (300 W, Xe)	54% degradação, 90 min
Mao et al., 2019	NI	água destilada	NI	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	NI	XRD, TGA, TEM, BET	NI	NI	NI	luz visível	98% degradado em 120 min
Sturini et al., 2012	20 - 50 µg L <sup>-1</sup>	água superficial (rio)	lab	TiO <sub>2</sub>	NI	NI	S	NI	NI	luz solar	90% degradada em 15 min
Díaz-Sánchez et al., 2021	20 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	1Cu-TiO <sub>2</sub> -600	0,5 g.L <sup>-1</sup>	XRD, TEM, SEM	S	NI	NI	luz UV, Xe 300W	80% degradação em 15 min
Teixeira et al., 2018	5 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	TiO <sub>2</sub> /PVDF	1 g.L <sup>-1</sup>	EDX, SEM	S	NI	NI	luz solar artificial	95% degradação em 72 h

(continuação)



**Tabela 14.** Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico CIP

(continuação)

Ref.	[CIP]	Matriz	Escala	Catalisador	[Catalisador]	Caracterização	S ou I	pH	(°C)	Fonte	Mensuração
Van Doorslaer et al., 2011	20 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	TiO <sub>2</sub> -P25	0,5 g.L <sup>-1</sup>	NI	S	NI	24,8	UVC	80% de degradação em 15 min
Yusoff et al., 2019	20 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	BiOI	1 g.L <sup>-1</sup>	XRD, FT-IR, SEM, UV-Vís, DRS, TEM	S	3,0 - 11,0	NI	fluorescente	57,6% degradação, 90 min
Xue, 2019	20 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> /AgI	0,6 g.L <sup>-1</sup>	XRD, SEM, TEM, EDS, XPS	S	NI	NI	luz visível (300 W Xe)	86,72% degradação, 60 min
Lu et al., 2017	NI	água destilada	lab	NiS/MoS <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	NI	XRD, XPS, TEM, EDS, DRS	NI	NI	NI	luz UV-Vís	71,3%, 120 min
Zhang et al., 2020	5 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	PMS/CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,5 mg.L <sup>-1</sup>	XRD, XPS, SEM, TEM, DMPO/TEMP	S	NI	NI	luz visível 300 W Xe	Razão de degradação 0.0838 min <sup>-1</sup>

**Tabela 14.** Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico CIP

(conclusão).

Ref.	[CIP]	Matriz	Escala	Catalisador	[Catalisador]	Caracterização	S ou I	pH	(°C)	Fonte	Mensuração
Estrada- Flórez et al., 2020	40 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada e urina	lab	TiO <sub>2</sub> - P25	0,5 g.L <sup>-1</sup>	NI	NI	5,7	NI	luz UVA	91% de degradação em 60 min

Fonte: Autor.

NI – Não informado; lab – Laboratorial; S – suspensão; I – imobilizado.

**Tabela 15.** Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico SMX

(continua)

Ref.	[SMX]	Matriz	Escala	Catalisador	[Catalisador]	Caracterização	S ou I	pH	(°C)	Fonte	Mensuração
Zhang et al., 2020	SMX = 5 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	PMS/CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /VL	0,5 mg.L <sup>-1</sup>	XRD, XPS, SEM, TEM, DMPO/TEMP	S	NI	NI	luz visível 300 W Xe	Razão de degradação de 0.0237 min <sup>-1</sup>
Estrada-Flórez et al., 2020	NI	água destilada	lab	TiO <sub>2</sub> -P25	0,5 g.L <sup>-1</sup>	NI	S	4,7 - 5,6	NI	UVA	56% degradação em 60 min
Moreira et al., 2018	100 µg. L <sup>-1</sup>	efluente urbano	Piloto (CPC)	P25, TiO <sub>2</sub> , GO-TiO <sub>2</sub> e GO-TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 g.L <sup>-1</sup>	NI	S	5,5	43,2	luz solar UVA	Ordem decrescente de eficiência fotocatalítica: P25 > GO-TiO <sub>2</sub> > TiO <sub>2</sub>
Borges et al., 2016	10 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	TiO <sub>2</sub> -GAC	5 g.L <sup>-1</sup>	XRD, BET, TGA/DTG	S	NI	NI	UVC (9 W)	90% remoção em 3,5 h
Carbajo et al., 2016	100 µg.L <sup>-1</sup>	água destilada	Piloto (CPC)	TiO <sub>2</sub> -P25 e TiEt-450	200 mg.L <sup>-1</sup>	XRD, BET	S	NI	NI	radiação solar UV	100% degradação em 22 min (TiO <sub>2</sub> -P25), e 28 min (TiEt-450)
Carbonaro et al., 2013	50 µg.L <sup>-1</sup>	efluente secundário	lab	TiO <sub>2</sub>	4 g.L <sup>-1</sup>	XRD, XPS	S	8,0	NI	UVA	80% de degradação em 6 h
Rodrigues et al., 2019	25 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>2-d</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,1 g.L <sup>-1</sup>	XRD, TEM, BET	S	NI	NI	UV-Vís lâmpada de Hg, 15 W	97% degradação em 120 min

**Tabela 15.** Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico SMX

(continuação)

Ref.	[SMX]	Matriz	Escala	Catalisador	[Catalisador]	Caracterização	S ou I	pH	(°C)	Fonte	Mensuração
Guo et al., 2020	10 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	MnO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MF)	60 mg.L <sup>-1</sup>	SEM, EDS, XRD, TEM, XPS, BET, EPR	S	3,0 - 13,0	25	UV-Vís, lâmpada Xe, 35W	90% degradação em 40 min
Hu et al., 2020	1,5 a 10 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	BF-PMCs	0,2 g.L <sup>-1</sup>	FE-SEM, TEM, XRD, XPS, BET	S	4,5	NI	NI	95% degradação em 270 min na concentração de 1,5 mg.L <sup>-1</sup> , e 31% à 10 mg.L <sup>-1</sup>
Hu et al., 2007	100 µg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	TiO <sub>2</sub>	0,1 g.L <sup>-1</sup>	NI	S	3,0	25	UVA, Xe, 450W	100% de degradação em 60 min
Lin et al., 2016	5 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	TiO <sub>2</sub> -rGO	0,3 g.L <sup>-1</sup>	TEM, FTIR	S	6,0	23	UV-Vís	92% de degradação SMX em 180 min
Makropoulou et al., 2020	10 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	ZnO	200 mg. L <sup>-1</sup>	XRD, SEM, BET	S	7,5; 10,5 , e 12,5	NI	UVA	84% de degradação em 60 min
Zhang et al., 2021	20 µg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	PMS/FeVO <sub>4</sub> /VL	0,5 g.L <sup>-1</sup>	XRD, XPS, TEM, EPR	S	5,4	25	luz visível, 300w, Xe	96,6% de degradação em 60 min

**Tabela 15.** Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico SMX

(conclusão).

Ref.	[SMX]	Matriz	Escala	Catalisador	[Catalisador]	Caracterização	S ou I	pH	(°C)	Fonte	Mensuração
Zhang et al., 2017	10 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	TiO <sub>2</sub> /pBC	0,2 g.L <sup>-1</sup>	SEM, BET, XRD	S	4,0	25	luz UV, 50 W, Xe	91,27% degradação SMX em 53 minutos (TiO <sub>2</sub> -pBC), e 58,47% degradação SMX em 136 min.
Zhu et al., 2018	10 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	WO <sub>3</sub> /CNT	2 g. L <sup>-1</sup>	XRD, FESEM, TEM, XPS	S	NI	NI	luz solar artificial, 300 W, Xe	88,5% de degradação em 3 h (2 g.L <sup>-1</sup> catalisador).
Hu et al., 2007	100 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	TiO <sub>2</sub>	0,1 g.L <sup>-1</sup>	NI	S	3,0	25	UVA, 450W, Xe	100% degradação em 60 min
Biancullo et al., 2019	100 µg.L <sup>-1</sup> (efluente real) e 150 mg.L <sup>-1</sup> (água destilada)	efluente urbano real e água pura	lab	TiO <sub>2</sub> -P25	1 g.L <sup>-1</sup>	NI	S	NI	NI	UVA- 4 LEDs	Efluente real: 100% em 30 min, e água destilada: abaixo do LQ em 10 min

Fonte: Autor.

NI – Não informado; lab – Laboratorial; S – suspensão; I – imobilizado.

**Tabela 16.** Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico TET

(continua)

Ref.	[TET]	Matriz	Escala	Catalisador	[Catalisador]	Caracterização	S ou I	pH	(°C)	Fonte	Mensuração
Lu et al., 2017	NI	água destilada	lab	NiS/MoS <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	NI	XRD, XPS, BET, TEM, HR-TEM, DRS	NI	NI	NI	luz visível	96,2% de degradação em 2 h
Chen et al., 2021	80 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	CuO-BiVO <sub>4</sub> +PMS	2 g.L <sup>-1</sup>	XRD, XPS, FESEM, EDS, PL and UV-vis DRS techniques	S	4	25	Luz visível (300 W Xenon)	100% de degradação em 50 min
Murillo-Sierra et al., 2021	20 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	WO <sub>3</sub> /ZnS	5 g.L <sup>-1</sup>	XRD, DRS, FESEM, TEM, STEM, XPS	S	7	NI	UV-Vis (300 W Xe lamp, 480 mW cm <sup>-2</sup> )	100% degradação em 90 min
Ikhlef-Taguelmi et al., 2020	30 e 40 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	Chitosan/TiO <sub>2</sub> (P25)	0,1 g.L <sup>-1</sup>	XRD, FTIR, DRS and SEM	S	4	25	luz UV-Vis (30 W)	72% degradação em 60 min
Wang et al., 2021	10 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> /BiFeO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N	1 g.L <sup>-1</sup>	XRD, TEM, XSS, SEM, FT-IR, UV-DRS, EIS	S	NI	NI	UV-Vís (500 W Xe)	83,68% de degradação em 45 min
Zhang et al., 2020	300 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	MIL-53(Fe)	0,2 g.L <sup>-1</sup>	XRD, FT-IR, XPS, SEM, FESEM, ESR	S	NI	NI	luz visível 300 W Xe	99,7% de degradação em 80 min
Shi et al., 2019	10 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,5 g.L <sup>-1</sup>	SEM, HRTEM, DRX	S	NI	NI	luz visível	76,9% degradação em 180 minutos

**Tabela 16.** Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico TET

(continuação)

Ref.	[TET]	Matriz	Escala	Catalisador	[Catalisador]	Caracterização	S ou I	pH	(°C)	Fonte	Mensuração
Hu et al., 2019	50 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	BiOCl/TiO <sub>2</sub> /sepiolite	0,6 g.L <sup>-1</sup>	SEM, HRTEM, DRX	S	NI	NI	luz visível	NI
Hu et al., 2019	30 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	TiO <sub>2</sub> /BiOCl	1 g.L <sup>-1</sup>	SEM, HRTEM, DRX	S	3	NI	luz visível	91,78% em 240 min
Huang et al., 2019	20 µg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	AgBr/Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	1 g.L <sup>-1</sup>	DRX; SEM; TEM; DRS; BET	S	NI	NI	luz visível	87,5% em 60 min
Koutavara pu et al., 2021	40 µg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	NaBiS <sub>2</sub> -ZnO (NSZO)	0,3 g.L <sup>-1</sup>	TEM, EDS, XRD, BET, e DRS	S	NI	NI	luz solar	100% degradação em 90 min
Wang et al., 2018	50 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	Fe (Fe-MILLS)	0,5 g.L <sup>-1</sup>	XRD, SEM, XS	S	NI	NI	Luz visível, Xenon 300 W	96,6% degradação 3 h
Wang et al., 2020	30 µg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	re-7Mn-CeO <sub>2</sub> NMs/PMS/Vis	5 g.L <sup>-1</sup>	FE-SEM, TEM, HR-TEM, XRD, EDS, XS, ESR	S	NI	NI	UV-Vis (500 W Xenon, 100 mW cm <sup>-2</sup> )	98,6% em 10 min
Xue et al., 2015	NI	água destilada	lab	BiFeO <sub>3</sub>	1,0 g.L <sup>-1</sup>	XRD, SEM	S	3,0 - 6,0, e 8,0	NI	luz visível	42% de degradação em 60 minutos

**Tabela 16.** Fotocatalisadores utilizados na degradação do antibiótico TET

(conclusão).

Ref.	[TET]	Matriz	Escala	Catalisador	[Catalisador]	Caracterização	S ou I	pH	(°C)	Fonte	Mensuração
Yu et al., 2020	10 mg.L <sup>-1</sup> e 40 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /AgBr/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,5 g.L <sup>-1</sup>	XRD, SEM, EDS, XPS	S	NI	NI	luz visível 300 W, 160 mW.cm <sup>-2</sup>	90% de degradação TET (10 mg.L <sup>-1</sup> ) em 10 min, e TET (40 mg.L <sup>-1</sup> ) de 80,2% em 25 min
Yu et al., 2019	50 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	NI	XRD, FE-SEM, HR-TEM, ESR, DMPO	S	7,0	NI	lâmpada UVC 10 W	98% de degradação em 60 min
Zhang et al., 2020	50 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	PMS/CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /VL	0,5 mg.L <sup>-1</sup>	XRD, XPS, SEM, TEM, DMPO/TEMP	S	NI	NI	luz visível 300 W Xe	Razão de degradação foi de 0.109 min <sup>-1</sup>
Khodadadi et al., 2017	10, 15, 20, 25 e 30 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	FeNi <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,005 g. L <sup>-1</sup>	XRD, FE-SEM, HR-TEM, ESR, DMPO	S	3, 5, 7 e 9	NI	luz UV-Vis (18 W, 2500 W/Cm <sup>2</sup> μ)	100% de degradação em 200 min
Xue et al., 2019	20 mg.L <sup>-1</sup>	água destilada	lab	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> /AgI (CBA)	0,6 g.L <sup>-1</sup>	XRD, SEM, TEM, EDS, XPS	S	NI	NI	luz visível (300 W Xenon)	91,13% de degradação em 60 min

Fonte: Autor.

NI – Não informado; lab – Laboratorial; S – suspensão; I – imobilizado.



### 5.1.1 Fotocatálise heterogênea dos antibióticos CIP, SMX e TET: Materiais fotocatalíticos e suas principais características

#### 5.1.1.1 TiO<sub>2</sub>

O uso do TiO<sub>2</sub> sintético e comercial (Degussa P-25) tem sido utilizado na fotodegradação de antibióticos, devido as características como o amplo intervalo de bandgap na presença de radiação ultravioleta, como também a atividade do TiO<sub>2</sub> em luz visível após modificações, como a dopagem com metais ou não metais ou por meio da formação de heterojunções (DE MATOS RODRIGUES et al., 2019; DÍAZ-SÁNCHEZ et al., 2021<sup>a</sup>; DURÁN-ÁLVAREZ, ET AL., 2016; LIN; WANG; XU, 2017; SHEHU IMAM; ADNAN; MOHD KAUS, 2018; TEIXEIRA et al., 2018<sup>a</sup>; WANG; JIAN, 2015; YU et al., 2020).

A fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub>-P25 na presença de irradiação UVA foi avaliada para degradação de 40 mg. L<sup>-1</sup> de CIP, obtendo 91% de remoção em 60 minutos de reação (ESTRADA-FLÓREZ; SERNA-GALVIS; TORRES-PALMA, 2020). A eficiência do processo fotocatalítico foi associada a adsorção do antibiótico na superfície do catalisador, juntamente com a quantidade e reatividade das espécies oxigênio singlete (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) e radical ânion superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) formadas pela absorção da luz UVA (DÍAZ-SÁNCHEZ et al., 2021). O desempenho também está relacionado com às propriedades físico-químicas da CIP que apresenta na sua estrutura química moléculas como a 4-quinolona que ao absorver luz (260 – 300 nm) leva à conversão da CIP ao estado triplete com um elevado coeficiente de absorção molar (4000 – 14000 M<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>) contribuindo desta forma com a eficiência na degradação do antibiótico (ALBINI; MONTI, 2003). Os espectros de absorção desses antibióticos, principalmente o CIP, apresentam uma calda mais longa que sobrepõe o espectro de emissão da lâmpada UVA, favorecendo a degradação pela radiação UVA (ESTRADA-FLÓREZ; SERNA-GALVIS; TORRES-PALMA, 2020). O pH natural da solução (6,8) é próximo do primeiro valor de pKa da CIP, então uma fração significativa de CIP (~ 50%) está na forma positiva, o que torna a interação com o TiO<sub>2</sub> mais baixa, já que o TiO<sub>2</sub> está carregado positivamente (YUSOFF et al., 2019). O elevado percentual de degradação alcançado para o CIP (91%) está relacionado ao comportamento fotocatalítico, já que após a absorção de luz, as quinolonas, como o CIP, podem formar um estado de excitação tripla, formando oxigênio singlete (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) e radical ânion superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) (ESTRADA-FLÓREZ; SERNA-GALVIS; TORRES-PALMA, 2020). O processo fotocatalítico também pode ser favorecido pela

geração de elétrons excitados e lacunas (ESTRADA-FLÓREZ; SERNA-GALVIS; TORRES-PALMA, 2020).

Com o objetivo de aumentar a atividade fotocatalítica de um semicondutor a técnica de dopagem pode ser utilizada. Os chamados dopantes são adicionados à um semicondutor para modificar às suas propriedades fotocatalíticas (DÍAZ-SÁNCHEZ et al., 2021). A forma mais utilizada para dopagem é o uso de dopantes catiônicos, aniônicos ou uma mistura de ambos, podendo assim aproveitar as melhores características de cada um deles (ISMAEL, 2020). A dopagem pode causar uma sobreposição dos orbitais 'p' no sistema, aumentando assim o transporte de carga para superfície do semicondutor, aumentando desta forma a sua capacidade fotocatalítica (DÍAZ-SÁNCHEZ et al., 2021). Nesse sentido, a fotocatalise heterogênea foi avaliada por meio da síntese do catalisador (F-TiO<sub>2</sub>-IL-[HT]-500, dióxido de titânio dopado com flúor, para a degradação do antibiótico CIP na concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup>, obtendo 90% de degradação em 10 minutos de reação (DÍAZ-SÁNCHEZ et al., 2021). O catalisador foi preparado a partir de agregados mesoporosos de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas com 5% de F formados pela hidrólise do isopropóxido de titânio (TTIP) em uma solução de HNO<sub>3</sub> com a adição de uma solução de NaF (5% de flúor), formando o material F-TiO<sub>2</sub>-IL[HT]-500 após a etapa de calcinação à 500 °C (0,8 °C/ minutos durante 16 h). Os resultados indicaram um elevado potencial do material sintetizado na degradação fotocatalítica do CIP, que apresentou uma estrutura orgânica com boa afinidade pelo catalisador. O preparo do catalisador usando um método simples de dopagem com F aumentou a área superficial do material, sendo observado uma maior constante de reação com o catalisador dopado com F ( $1,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) em relação ao não dopado ( $5,2 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$ ). A dopagem com o F permitiu a formação de facetas ultra reativas que aumentam a atividade fotocatalítica, além da formação de grupos Ti-F na superfície do catalisador que atuam como armadilhas para elétrons foto gerados, facilitando a transferência para moléculas que adsorvem O<sub>2</sub> (DÍAZ-SÁNCHEZ et al., 2021).

Diferentes materiais de TiO<sub>2</sub> dopados com F ou com Cu/F foram preparados através do método sol-gel modificado com base na hidrólise ácida do isopropóxido de titânio (TTIP) para serem aplicados no estudo de fotodegradação do antibiótico CIP (20 mg. L<sup>-1</sup>) (DÍAZ-SÁNCHEZ et al., 2021). Os resultados encontrados indicaram 80% de degradação do CIP em 15 minutos de reação, utilizando o TiO<sub>2</sub>-Cu na presença de luz UV 300 W. Foi observada correlação entre a capacidade de adsorção, que indica a afinidade do poluente com a superfície do catalisador, com a atividade fotocatalítica. A caracterização do catalisador

revelou uma morfologia ideal em nanopartículas do  $\text{TiO}_2$  produzida pela dopagem com Cu e ultra faces reativas com uma diminuição do valor de band gap, formado pela dopagem com F. Além disso, o efeito sinérgico do Cu, e F na dopagem, possibilitou uma estabilização da fase anatase favorecendo a atividade fotocatalítica, obtendo assim um elevado percentual de degradação (DÍAZ-SÁNCHEZ et al., 2021). Utilizando o mesmo princípio da dopagem, metais Ag, Au e Cu foram depositados em formas mono e bimetalicas no semicondutor  $\text{TiO}_2$  para degradar o antibiótico CIP (SHEHU IMAM; ADNAN; MOHD KAUS, 2018). No início o experimento foi realizado com  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  puro, sendo observado que a taxa de degradação da CIP em  $0,057 \text{ min}^{-1}$ . Ao realizar a dopagem com os metais Au, Ag e Cu as taxas ficaram em  $0,06$ ,  $0,117$  e  $0,072 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente, podendo ser observado maior atividade com a dopagem com Ag e Cu, quando comparado ao  $\text{TiO}_2$  puro. A explicação está relacionada à eletronegatividade dos dopantes metálicos. Os metais Ag e Cu são menos eletronegativos, e por isso apresentam um melhor potencial em produzir radicais superóxidos quando comparados ao Au (SHEHU IMAM; ADNAN; MOHD KAUS, 2018).

Em um outro estudo de dopagem, o  $\text{TiO}_2$  foi sintetizado com diamante dopado com boro, formando o fotocatalisador  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ , utilizado na fotodegradação do antibiótico SMX ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em solução aquosa e luz UV (comprimento de onda máximo de  $222 \text{ nm}$ ) (SUZUKI et al., 2022). Com os resultados foi possível comparara o processo fotocatalítico e o fotoeletroquímico com dopagem. No processo apenas fotocatalítico foi observado um percentual de degradação do SMX de aproximadamente  $80\%$  em  $1 \text{ h}$  de reação, mas com o tratamento fotocatalítico simultâneo com o fotoeletroquímico ( $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ ), a degradação do SMX foi de  $100\%$  no mesmo tempo de reação, demonstrando a eficiência do sinergismo entre os dois processos utilizados, permitindo uma maior eficiência da degradação do SMX, em que os fragmentos foto-induzidos foram decompostos pelo tratamento eletroquímico, e da mesma forma, os fragmentos formados durante o tratamento eletroquímico foram decompostos pelo sistema fotocatalítico. O tratamento fotoeletroquímico com dopagem permitiu a formação de espécies de oxigênio reativas, responsáveis pela degradação do SMX (SUZUKI et al., 2022). Já na junção de dióxido de titânio com zinco, e carvão vegetal tratado com ácido ( $\text{Zn-TiO}_2/\text{pBC}$ ) para avaliar a fotodegradação do antibiótico SMX ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) foi alcançado um percentual de remoção do SMX de  $81,21\%$  em  $30$  minutos de reação. Comparando com o  $\text{TiO}_2$  puro ou  $\text{TiO}_2/\text{pBC}$  foi observado que o compósito dopado com zinco ( $\text{Zn-TiO}_2/\text{pBC}$ ) apresentou melhor atividade fotocatalítica devido o zinco inibir

efetivamente a aglomeração de  $\text{TiO}_2$ , e dificultar a recombinação de elétrons foto-gerados e lacunas (XIE et al., 2019).

A deposição de nanopartículas metálicas na superfície de catalisadores tem demonstrado ser um método favorável na degradação de compostos orgânicos em matrizes aquosas (DURÁN-ÁLVAREZ, ET AL., 2016). Nanopartículas metálicas são importantes na captação de radiação do espectro visível devido ao efeito de ressonância na superfície, como também ao fato das nanopartículas atuarem como armadilhas de elétrons, arrastando os elétrons foto-produzidos na banda de condução e assim diminuindo a recombinação elétron-lacuna. Esses elétrons capturados nas nanopartículas metálicas podem reduzir o  $\text{O}_2$ , produzindo espécies de oxigênio reativas como superóxidos e radicais hidroxil (WANG et al., 2012).

Nanopartículas fotocatalíticas de  $\text{TiO}_2$ -P25 imobilizadas com fluoreto de polivinilideno (PVDF) foram utilizadas na degradação do antibiótico CIP ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) (TEIXEIRA et al., 2018a). O resultado alcançado foi de 95% em 72h, revelando que as nanopartículas mal fixadas na superfície de revestimento contribuíram para a diminuição da eficiência fotocatalítica (TEIXEIRA et al., 2018b). Além disso, já foi relatado que a hidrofobicidade aprimorada de nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ /PVDF quando em comparação com o polímero puro é causada pelo aumento da rugosidade na superfície do catalisador (RAHIMPOUR et al., 2012), devido a presença de grupos funcionais hidrofílicos nas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , como o oxigênio formado na superfície na presença de luz irradiada (CUI et al., 2021; KRISHNAN et al., 2022).

Na degradação do antibiótico SMX ( $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido com  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ -rGO) foram utilizados na presença de luz solar e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (LIN; WANG; XU, 2017). A adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao sistema contendo apenas  $\text{TiO}_2$  aumentou aproximadamente 4 vezes a eficiência de degradação do SMX, em comparação com o uso do  $\text{TiO}_2$  puro, uma vez que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  captura e reage com os elétrons de superfície fotoinduzidos, suprimindo assim a recombinação elétron/lacuna (MOREIRA et al., 2018a), e também reage com os radicais ânions superóxidos, e desta forma, levam à formação de radicais hidroxilas adicionais, favorecendo a degradação (IKHLEF-TAGUELMIMT et al., 2020). Em relação ao sistema  $\text{TiO}_2$ -rGO, foi observado que a eficiência de remoção diminuiu quando o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionado ao sistema fotocatalítico. A degradação do  $\text{TiO}_2$ -rGO pode ocorrer pelo ataque do  $\text{H}_2\text{O}_2$  às ligações C-C subjacentes na superfície do GO, devido à defeitos superficiais, podendo reduzir assim a eficiência da degradação (WANG et al.,

2018b). Os resultados mostram que o sistema P25/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, seguido pelos processos fotocatalíticos P25 e TiO<sub>2</sub>-rGO foram os tratamentos que apresentaram a melhor eficiência de remoção do antibiótico SMX em menos de 4 horas de reação (MOREIRA et al., 2018a).

Para evitar mais uma etapa de separação do catalisador do efluente, nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido com TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>-rGO) podem ser imobilizados em diferentes meios suportes, incluindo fibras ópticas (LIN; WANG; XU, 2017). Assim, o SMX (5 mg. L<sup>-1</sup>) foi degradado sob diferentes concentrações de catalisador conforme a variação do percentual de rGO (0,3 a 2,7%) imobilizado em fibra ótica. Utilizando 2,7% de rGO foi alcançado 92% de degradação para o SMX em 180 minutos sob irradiação UV (160 w). O bom desempenho fotocatalítico pode ser atribuído à adsorção das moléculas do SMX na superfície do catalisador devido à grande área superficial específica de TiO<sub>2</sub>-rGO imobilizado em fibra ótica, pois a área de superfície pode aumentar com a presença do rGO, promovendo assim a adsorção de moléculas orgânicas (LIN; WANG; XU, 2017). A mistura de rGO com as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> reduz a energia do intervalo de banda, e assim absorve uma faixa de radiação do espectro UV e visível mais ampla, resultando em maior fotoatividade (MOREIRA et al., 2018a). Além disso, a formação de uma interface de heterojunção nos nanocompósitos de TiO<sub>2</sub>-rGO na região de separação de carga espacial pode aumentar a eficiência da degradação (WANG et al., 2018b). Após a fotoativação do TiO<sub>2</sub>, os elétrons podem se transferir para as nanofolhas de rGO, e os orifícios fotoinduzidos migram para o TiO<sub>2</sub>, ocorrendo recombinação de e<sup>-</sup> e h<sup>+</sup>, e aumentando o rendimento de fótons. (LIN; WANG; XU, 2017).

O antibiótico SMX foi degradado utilizando um fotocatalisador elaborado com a heterojunção entre o TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> dopado com gadolínio (CeGdO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) (DE MATOS RODRIGUES et al., 2019). O catalisador (CeGdO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 0,1 g.L<sup>-1</sup>), na proporção 1:1, aplicado a fotocatalise heterogênea mediado por irradiação UV (lâmpada de mercúrio, 15 W), foi capaz de degradar 97% de SMX em solução aquosa (25 mg.L<sup>-1</sup>), em 120 minutos de reação. O desempenho pode ser atribuído à formação de uma heterojunção caracterizada pela presença de mesoporos que ajudam nos processos de adsorção na superfície do fotocatalisador, e uma alta formação de sítios ativos resultantes da formação do par de elétrons promovida pela excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução por meio de fótons (HU et al., 2019c). As estimadas de energia de ativação dos materiais foram 3,12, 3,07 e 2,84 eV para Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>-, TiO<sub>2</sub> e Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>-&/TiO<sub>2</sub>, respectivamente, mostrando uma diminuição do valor da amostra pura para o compósito,

característica da formação de fase intermediária entre a banda de valência e de condução, com a presença de duas estruturas cristalina, devido á junção de duas estruturas (heterojunção) (DE MATOS RODRIGUES et al., 2019).

Um outro compósito (BiOCl/TiO<sub>2</sub>/sepiolita) também foi desenvolvido para degradação do antibiótico TET (50 mg.L<sup>-1</sup>) na presença de luz visível (Xenon 400W) (HU et al., 2019c). A estrutura heterogênea sintetizada (BiOCl/TiO<sub>2</sub>/sepiolita) apresentou uma constante de reação 9,20 vezes maior do que o BiOCl, e 2,08 maior que o TiO<sub>2</sub>, catalisadores puros. A área de superfície (BET) do compósito BiOCl/TiO<sub>2</sub>/sepiolita foi de 134,0 m<sup>2</sup>/g, e dos catalisadores BiOCl e TiO<sub>2</sub> puros, 2,9 e 59,4 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. O compósito sintetizado apresenta maior atividade em relação aos catalisadores puros, indicando que a formação da heteroestrutura ternária pode aumentar a adsorção, sendo este fato atribuído à sua maior área de superfície e o volume de poro que pode fornecer locais mais reativos (HU et al., 2019c).

O nanocompósito FeNi<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> foi sintetizado para degradar o antibiótico TET (10 – 30 mg.L<sup>-1</sup>) em efluente sintético na presença de luz UV-Vis. A TET (10 mg.L<sup>-1</sup>) foi 100% degradada em 200 minutos de reação (KHODADADI et al., 2018a). A morfologia superficial do nanocompósito apresentou uma grande tendência de aglomeração, devido às suas propriedades magnéticas, o que ajudou na melhor adsorção do TET ao catalisador, e consequente maior eficiência na degradação (KHODADADI et al., 2018b). Catalisadores porosos formados por TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modelados com palha de milho foram sintetizados e utilizados na degradação do antibiótico TET (50 mg.L<sup>-1</sup>) na presença de luz UVC (254 nm, 10 W) e concentração de catalisador de 0,3 g.L<sup>-1</sup> (YU et al., 2019). Os resultados indicaram um percentual de remoção da TET de 98% em 60 minutos de reação na presença da heterojunção TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e de 83% utilizando o sistema Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas mesmas condições. Esse resultado indica que a interface da heterojunção contribuiu de forma significativa para a reação de foto-Fenton, e consequentemente a remoção da TET. Utilizando um espectrômetro de ressonância elétron – spin (ESR) foi possível observar a formação das espécies reativas OH<sup>•</sup> e <sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup> no sistema responsáveis pela degradação da TET (YU et al., 2019).

Com o objetivo de degradar o antibiótico TET, e também contribuir na redução dos custos com a eliminação do TiO<sub>2</sub>(P25) suspenso em água, o catalisador foi imobilizado no biopolímero quitosana (IKHLEF-TAGUELMIMT et al., 2020). O percentual de remoção alcançado foi de 87% do antibiótico em 60 minutos de reação irradiação UVA (360 nm), 30

W, e razão  $\text{TiO}_2(\text{P25})/\text{quitosana} = 2$ . A caracterização do material revelou que não houve alteração no potencial de bandgap, comparando o  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  com o compósito formado ( $\text{TiO}_2(\text{P25})/\text{quitosana}$ ). Os espectros de DRX, FTIR, e DRS também indicaram que não houve mudanças na estrutura do composto após a imobilização com quitosana, sendo mantido o mesmo percentual de degradação da TET (87%). A quitosana é um suporte biodegradável muito atraente do ponto de vista ambiental, sendo uma alternativa interessante na imobilização do  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  e radiação UV (IKHLEF-TAGUELMIMT et al., 2020).

#### 5.1.1.2 WO

A fotocatalise baseada em semicondutores surgiu com grande superioridade por ser considerada econômica, tecnologia limpa, renovável, e podendo requerer apenas energia solar e semicondutores adequados para diversas aplicações, como a degradação de poluentes orgânicos (XUE et al., 2019a). Neste contexto, o óxido de tungstênio (WO) é um semicondutor com bandgap de 2,4 e 2,8 eV ( $\text{WO}_3$ ) reconhecido como um candidato promissor devido às suas características físicas e propriedades químicas, como por exemplo, a acidez da camada do  $\text{WO}_3$  que é um fator relevante no processo de controle da taxa de transferência de elétrons, como também uma efetiva capacidade de adsorção, devido a elevada área superficial (CABRERA et al., 2012). Neste sentido, o semicondutor  $\text{WO}_6$  foi utilizado na formação do fotocatalisador  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{AgI}$  para degradar o antibiótico CIP ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em água destilada na presença de luz visível Xe (300 W) (XUE et al., 2019b). O desempenho fotocatalítico alcançado de 77% em 120 minutos foi atribuído a um conjunto de fatores, como a presença das nanofolhas de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  que permitiram a dispersão das nanopartículas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  e AgI, evitando sua aglomeração, como também a adição de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (60%) e AgI (20%) que promoveu uma maior absorção de luz UV-Vis (420 nm, 300 W), e também ao contato entre o  $\text{Bi}_2\text{WO}_4$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e AgI que favoreceram a separação e transferência de elétrons fotogerados (WANG et al., 2019). Esses elétrons adicionados ao compósito gerado promoveram uma maior capacidade redox, aumentando assim a eficiência de fotodegradação do compósito para o CIP (XUE et al., 2019b). A degradação do CIP ( $30 \text{ mg.L}^{-1}$ ) também foi estudada em água destilada e em água potável ( $50 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ) utilizando o catalisador  $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , sendo alcançado 100% de remoção em água potável, e 57% em água destilada em 5 h de reação com irradiação UVC (254 nm, 13, 5W) (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2019a). A eficiência alcançada na degradação do CIP está relacionada à geração de radicais  $\bullet\text{OH}$  formados a partir da estrutura do fotocatalisador, confirmando que

a heteroestrutura funcionou como um esquema Z totalmente em estado sólido, com lacunas altamente oxidativas capazes de quebrar as moléculas de água para gerar radicais hidroxila (ZANELLA et al., 2018). A utilização do semiconductor WO também foi utilizada na formação do nanocompósito g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (1 g.L<sup>-1</sup>) na degradação do CIP (15 mg.L<sup>-1</sup>). O percentual de degradação alcançado foi de 98% em 120 minutos com 40% (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) e 60% (Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>), e irradiação UV-Vís (MAO et al., 2019). A eficiência na degradação do CIP foi relacionada às heterojunções do nanocomposto que facilitaram a separação efetiva e o acúmulo de elétrons fotogerados na banda de condução de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e espaços na banda de valência de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, formando desta forma radicais hidroxila e superóxido para oxidação do antibiótico CIP (MAO et al., 2019; XIA et al., 2018a).

Na degradação do antibiótico SMX (10 mg.L<sup>-1</sup>) o semiconductor WO também foi utilizado na formação do fotocatalisador SiO<sub>2</sub>/1,2-bis(trietoxisil)etano (BTESE)/ Na<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub> sob irradiação luz UV-Vís, (15 W.cm<sup>-2</sup>), sendo alcançado 90% de degradação em 4 h de reação (PASTI et al., 2018). A capacidade do fotocatalisador heterogêneo degradar o antibiótico SMX está relacionada à hidrofobicidade induzida por BTESE ao sistema heterogêneo fotocatalítico (BLASIOLI et al., 2014). Além disso, cerca de 80% do volume total dos poros são classificados como mesoporos que são adequados ao suporte onde o ânion decatungstato está encapsulado (MOLINARI et al., 2013). Esse fato pode facilitar a fotoprodução de radicais •OH, contribuindo com a fotodegradação do antibiótico, podendo então ser observado que a estrutura dos poros, distribuição dos sítios ativos, e interações hidrofílico-hidrofóbicas com o substrato são fatores chave para a atividade catalítica e seletividade dos catalisadores heterogêneos (PASTI et al., 2018). Um outro estudo para avaliar a atividade fotocatalítica de nanotubos de carbono com paredes múltiplas (CNT) contendo o semiconductor WO (WO<sub>3</sub>-CNT) na degradação de uma solução de SMX (10 mg.L<sup>-1</sup>) foi realizado na presença luz solar artificial (300 W, Xe) (ZHU et al., 2018). Os resultados indicaram um percentual de 88,5% de degradação do antibiótico SMX em 3 h de reação. A melhoria na atividade fotocatalítica com o uso do compósito WO<sub>3</sub>-CNT contendo 4 mg de CNT (WT-4) comparada ao WO<sub>3</sub> puro foi observada a partir dos espectros UV-Vis nas análises de DRX, onde foi visto que o WO<sub>3</sub> puro apresentou uma baixa intensidade de absorção na faixa de 450 nm, enquanto a intensidade de absorção do compósito demonstrou uma intensidade muito mais forte, demonstrando que a incorporação do CNT estendeu a capacidade de absorção da luz, melhorando o desempenho fotocatalítico do compósito formado na degradação do SMX. O band-gap do compósito (2,30 eV) foi significativamente



reduzido em comparação ao  $\text{WO}_3$  puro (2,80 eV), demonstrando a forte interação entre o  $\text{WO}_3$  e o CNT (NATARAJAN et al., 2017). Além de atuar na degradação dos antibióticos CIP e SMX, o semicondutor WO foi utilizado na degradação do antibiótico TET (20 mg.L<sup>-1</sup>), utilizando o catalisador  $\text{WO}_3$  (5%) /ZnS em presença de irradiação UV-Vis (300 – 1100 nm, 300 W, Xe) (MURILLO-SIERRA et al., 2021). O percentual de remoção da TET foi de 100% em 90 minutos de reação, podendo ser observado que a fotoatividade do  $\text{WO}_3/\text{ZnS}$  foi melhorada quando ambos os semicondutores foram acoplados formando um esquema Z direto altamente eficiente (XIA et al., 2018b), já que a morfologia do catalisador demonstrou uma forte interação entre o  $\text{WO}_3$  e partículas de ZnS, e uma melhor distribuição de partículas de ZnS devido à deposição na superfície das folhas de  $\text{WO}_3$  (ZHU et al., 2018). Outra característica importante dos materiais fotocatalíticos é o volume do poro, uma vez que é conhecido que o conteúdo de alto volume de poro melhora a penetração de luz e reagentes, aumentando a mobilidade de portadores de carga no interior do fotocatalisador (MURILLO-SIERRA et al., 2021). A melhoria no percentual de degradação da TET (10 mg. L<sup>-1</sup>) também foi observada na junção dos semicondutores  $\text{WO}_4$  e g- $\text{C}_3\text{N}_4$  ( $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) no processo fotocatalítico sob luz visível (SHI et al., 2019). Os resultados indicaram um percentual de remoção de 76,9% da TET em 180 minutos de reação utilizando o catalisador com a heterojunção formada por 3%  $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (3AW-CN), já com o uso do g- $\text{C}_3\text{N}_4$  puro ou  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  puro, o percentual foi de apenas 36,8%, indicando que a formação do composto melhorou significativamente a atividade fotocatalítica da reação (KARUNAKARAN et al., 2014). O catalisador com a heterojunção apresentou uma absorção mais forte na região de luz UV-Vis em relação aos compostos puros, podendo ser observado que após a formação da heterojunção, a absorção do catalisador (3AW-CN) na região de luz visível foi significativamente aumentada em comparação ao g- $\text{C}_3\text{N}_4$  puro, melhorando desta forma a eficiência da degradação (SHI et al., 2019). De forma semelhante, a formação de heterojunções com o g- $\text{C}_3\text{N}_4$  ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) foi avaliada na degradação do antibiótico TET (0,01g/L<sup>-1</sup>) em um efluente farmacêutico sob irradiação UV-Vis (357 nm, lâmpada Xe, 500 W) (WANG et al., 2021). Os resultados indicaram um maior percentual de degradação (83,68%) em 45 minutos de reação utilizando a quantidade de 0,1 g ( $\text{BiFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) adicionada à heterojunção (3AW/CN). Essa eficiência de degradação está relacionada à atividade foto-fenton do catalisador formado pela heterojunção com o g- $\text{C}_3\text{N}_4$  que apresenta uma boa condutividade, facilitando a transformação entre o  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  no sistema foto-fenton, formando radicais, e assim contribuindo na degradação da TET de forma mais eficaz

(SHI et al., 2019). Devido à boa condutividade do  $\text{BiFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ , os portadores de carga foto gerados migram rapidamente entre a banda de valência e banda de condução em direções opostas, e conseqüentemente elétrons foto gerados podem produzir radicais  $\text{O}_2\cdot^-$  que também contribuem com a degradação da TET (WANG et al., 2021). Elétrons foto gerados também são formados na degradação da TET ( $20 \text{ mol.L}^{-1}$ ) por um fotocatalisador híbrido ( $\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) contendo 30% de AgBr na presença de luz visível com lâmpada Xe (420 nm) (HUANG et al., 2019a). Entre os principais resultados de caracterização do fotocatalisador foi observado uma estrutura esférica semelhante a uma flor com cerca de 4  $\mu\text{m}$  de diâmetro montada por numerosas nanoplacas com estrutura de cristal único e lisa, formando espaços internos de tamanhos variados que aumentaram a área superficial ( $8.286 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) de contato com a TET (ZHANG et al., 2011). O elevado percentual (87,5%) de degradação em 60 minutos de reação pode ser atribuído ao efeito sinérgico entre as nanopartículas de Ag do mediador de elétrons, e o mecanismo de transferência de carga da heterojunção que aumentou a capacidade de coleta de luz, a eficiência de separação dos elétrons foto gerados e a capacidade redox (WANG et al., 2021).

#### 5.1.1.3 $\text{VO}_4$

Vanadatos metálicos apresentam propriedades químicas e catalíticas únicas (LIU et al., 2018). O ânion  $\text{VO}_4^-$  ligado a um metal pode facilitar a absorção de radiação do espectro visível do fotocatalisador, devido ao seu estreito bandgap (aproximadamente 2,0 eV) (ZHANG et al., 2021). Nesse contexto, os ânions vanadatos são utilizados na dopagem do catalisador com o objetivo de modificar a rede cristalina e a densidade de cargas dos fotocatalisadores (LIU et al., 2018).

Um fotocatalisador sintetizado com  $\text{VO}_4^-$  ( $\text{CuS}/\text{BiVO}_4$ ) foi utilizado na degradação do antibiótico CIP ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) na presença de luz visível, lâmpada Xe (300 W) (LAI et al., 2019). Os resultados indicaram um percentual de degradação do CIP de 86,7% em 90 minutos de reação, sendo a eficiência da degradação relacionada ao fotocatalisador ( $\text{CuS}/\text{BiVO}_4$ ) que possibilitou o aumento da faixa de absorção de luz visível, característica da presença do  $\text{VO}_4^-$  no catalisador (LIU et al., 2018), como também o aumento da superfície de contato e mais locais ativos, aumentando assim a eficiência de fotodegradação em comparação ao composto  $\text{BiVO}_4$  puro (LAI et al., 2019).

O aumento na faixa de absorção de luz visível com a participação do semicondutor  $\text{VO}_4^-$  também foi observado na degradação do antibiótico SMX ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ) por um

fotocatalisador formado por peroximonosulfato (PMS) mais  $\text{FeVO}_4$  (PMS/  $\text{FeVO}_4$ /VL) (ZHANG et al., 2021). Após 1 h de reação o percentual de degradação alcançado foi de 96,6%, e o elevado percentual de degradação explicado pelo sistema reacional que envolve principalmente dois mecanismos de reação, sendo um as transformações dos íons Fe e V em  $\text{FeVO}_4$  (bandgap 2,03 eV) que possui uma boa resposta à luz visível, e pode ser ainda mais eficiente na presença do VL, como já observado em outros trabalhos (LAI et al., 2019; LIU et al., 2018), produzindo elétrons foto gerados, e orifícios ( $h^+$ ), depois os elétrons formados ativam o PMS gerando espécies ativas, como  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{OH}^{\cdot}$ , e  $^1\text{O}_2$ , contribuindo diretamente na degradação do SMX (ZHANG et al., 2021).

O mesmo princípio da geração de espécies ativas ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{OH}^{\cdot}$ , e  $^1\text{O}_2$ ) a partir do PMS presente no fotocatalisador ( $\text{CuO-BiVO}_4$ +PMS) participando na degradação de um poluente foi utilizado na degradação do antibiótico TET ( $80 \text{ mg.L}^{-1}$ ) na presença de luz UV (300 W) (CHEN et al., 2021b). Um percentual de 100% de degradação da TET foi observado quando a fotocatalise ocorreu acoplada ao processo de oxidação ( $\text{CuO-BiVO}_4$ -2+Vis+PMS) em 50 minutos. O aumento no percentual de degradação está relacionado ao efeito sinérgico significativo entre a fotocatalise e o processo de oxidação com PMS, formando elétrons foto gerados, e orifícios ( $h^+$ ), e com esses elétrons formados ativando o PMS e geração de espécies ativas como  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{OH}^{\cdot}$ , e  $^1\text{O}_2$  (CHEN et al., 2021b; ZHANG et al., 2021).

#### 5.1.1.4 ZnO

O óxido de zinco (ZnO) tem sido utilizado como um material semicondutor eficiente em processos fotocatalíticos, e aplicações oxidativas em água devido ao seu amplo bandgap ( $\sim 3,4 \text{ eV}$ ), elevada fotosensibilidade, estabilidade e não toxicidade (LEE et al., 2019; ZHOU et al., 2020). O ZnO puro é cataliticamente ativo apenas na presença de luz UV, mas a sua atividade é consideravelmente baixa devido à rápida recombinação de cargas de portadores fotoinduzidas. Por esse motivo, a formação de heteroestruturas e sua dopagem com outros materiais estão sendo utilizados para reduzir essa deficiência (KOUTAVARAPU et al., 2021a). A adição de nanopartículas de ouro plasmônico ao ZnO, formando o composto ZnO/Au foi avaliada na fotodegradação do antibiótico CIP ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) (BOJER et al., 2017). No estudo foi observado uma velocidade de reação 1,4 vezes maior na presença do composto ZnO/Au, em relação aos nanotubos de ZnO puro. A melhor eficiência na degradação está relacionada à superfície do ZnO que é carregada positivamente, junto com a dopagem com as nanopartículas do Au que apresentam um efeito sinérgico na degradação fotocatalítica do

antibiótico CIP, devido a combinação da adsorção eletrostática favorecida do CIP na superfície do ZnO carregada positivamente, juntamente com a adição de nanopartículas de Au à estrutura (SUN et al., 2011), aumentando assim a velocidade da reação, quando comparada com os nanotubos de ZnO puro que apresentam rápida recombinação de cargas de portadores fotoinduzidas (BOJER et al., 2017; KOUTAVARAPU et al., 2021b).

Visando melhorar a característica do ZnO, o mesmo foi sintetizado por processo hidrotérmico assistido em condições ácidas, e depois utilizado na degradação do antibiótico SMX (10 mg.L<sup>-1</sup>) sob irradiação UVA em água ultrapura (MAKROPOULOU et al., 2020). O processo fotocatalítico também foi realizado com o ZnO comercial para comparação dos resultados, e o percentual de degradação do antibiótico SMX foi de 99% em 40 minutos com o ZnO comercial, e 84% em 60 minutos com o ZnO sintetizado (MAKROPOULOU et al., 2020). O uso de nanoestruturas de ZnO sintetizadas em condições ácidas melhoraram o resultado fotocatalítico, devido a maior concentração relativa de defeitos de rede que são observadas em valores de pH mais baixos, possibilitando um melhor transporte de carga, e consequentemente uma melhor eficiência de degradação (NKOSI et al., 2014). No entanto, a diferença observada na atividade fotocatalítica pode estar relacionada à maior capacidade de adsorção do antibiótico que o ZnO comercial tem em comparação ao ZnO sintetizado, já que o ZnO sintetizado teve um tratamento térmico que diminuiu a sua área de superfície ativa do catalisador (BOJER et al., 2017).

O efeito da dopagem do ZnO foi avaliada na degradação do antibiótico TET (4 mg.L<sup>-1</sup>) em água destilada a partir de um nanocompósito de ZnO sintetizado (NaBiS<sub>2</sub>/ZnO) na presença de luz solar (KOUTAVARAPU et al., 2021a). O percentual de degradação da TET foi de 100% em 90 minutos de reação, sendo observado que o aumento dos canais mesoporosos do nanocomposto formado facilitou o rápido transporte de íons, melhorando a atividade fotocatalítica na degradação do TET (KOUTAVARAPU et al., 2021a; LEE et al., 2019; ZHOU et al., 2020). A eficiência na degradação também pode ser atribuída à separação dos pares de elétrons-lacunas foto gerados, devido a formação da heteroestrutura que pode ter melhorado o transporte de cargas por meio das interfaces sinérgicas (LEE et al., 2019; ZHOU et al., 2020).

### **5.1.2 Efeito do pH na fotocatalise heterogênea dos antibióticos CIP, SMX e TET**

O desempenho de um fotocatalisador depende principalmente de suas propriedades físico-químicas, como sua capacidade de adsorção que podem ser modulados para melhorar

a eficiência do processo de fotodegradação (FERNÁNDEZ et al., 2019b). O pH da solução do meio líquido pode afetar a estabilidade da carga superficial do material, a distribuição elétrica na superfície do fotocatalisador, e as interações de partículas do fotocatalisador em solução, além de influenciar o tamanho das partículas dos colóides (FERNÁNDEZ et al., 2019b; KHODADADI et al., 2018b).

Considerando o efeito do pH na fotodegradação da TET, para diferentes materiais, tem-se que, a degradação fotocatalítica da TET ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) por um nanocomposto magnético ( $\text{FeNi}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) foi afetada pelo pH no processo fotocatalítico, com um maior percentual de remoção da TET (99,5%) em pH 9, e um menor percentual (78%) em pH 3 em 200 minutos (KHODADADI et al., 2018a). O mesmo comportamento foi observado na degradação da TET pelo fotocatalisador  $\text{BiFeO}_3$ , em que a concentração residual da TET após 120 minutos foi em torno de 60% em pH na faixa de 3 – 6, enquanto que em pH 8 a eficiência foi maior, apresentando concentração residual de 23% (XUE et al., 2015). Avaliando uma ampla faixa de pH inicial (3,0, 5,4, 7,0, e 9,0) na degradação da TET por um foto catalisador ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AgBr}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) sob luz UV-Vís, foi observado aumento da eficiência da degradação da TET com aumento do valor do pH, com 50, 60, 70 % de degradação da TET em pH 3,0, 5,4 7,0 e/ou 9,0 em 10 minutos de reação, respectivamente (YU et al., 2020). Na avaliação do efeito do pH na degradação do antibiótico TET é preciso levar em consideração que as tetraciclina são moléculas anfotéricas, apresentando diferentes valores de  $pK_a$  ( $pK_{a1} = 3,2 \pm 0,3$ ;  $pK_{a2} = 7,78 \pm 0,05$ ;  $pK_{a3} = 9,6 \pm 0,3$ ) em diferentes valores de pH. Dependendo do pH do meio em que a TET está, ela pode ser encontrada em diferentes formas. Em  $\text{pH} < 4$ , a TET é protonada ( $\text{H}_4\text{TET}^+$ ), pH maior (4 – 7,5) a TET pode ser encontrada no estado neutro ( $\text{H}_3\text{TET}^0$ ) e em pH (7,5 – 10) a TET está na forma mono-aniônica ( $\text{H}_2\text{TET}^-$ ). Desta forma, o tipo dominante da TET na reação vai depender do valor do pH da solução, afetando assim a taxa de degradação da TET. Estudos tem mostrado que processos fotocatalíticos em que a TET se encontra na forma protonada, a eficiência da degradação é prejudicada, e quando a forma mono-aniônica da TET ( $\text{H}_2\text{TET}^-$ ) é dominante e o meio está neutro ou alcalino, a eficiência do processo é aumentada. Esse comportamento pode ser explicado como sendo o caminho em que os anéis aromáticos da TET na forma  $\text{H}_2\text{TET}^-$  fica com uma densidade eletrônica maior do que na forma protonada ( $\text{H}_4\text{TET}^+$ ), e estando com uma densidade eletrônica maior, fica mais fácil ao ataque dos radicais livres, e assim as reações fotocatalíticas em pH acima do valor neutro podem ter mais eficiência na degradação da TET (KHODADADI et al., 2018a).

As condições ácidas fazem com que as partículas do nanocompósito nas soluções aquosas tendem a se agregar, e desta forma a acessibilidade do catalisador fica reduzida para absorver a TET e os fótons (YU et al., 2020). Em pH neutro e alcalino o fator de oxidação mais importante são os radicais  $\bullet\text{OH}$  formados a partir da reação entre os hidróxidos e as lacunas positivas; e em pH ácido as espécies mais importantes formadas são apenas nas lacunas positivas ( $\text{h}^+$ ) (FERNÁNDEZ et al., 2019a). Com isso a melhor eficiência de remoção da TET em pH alcalino pode estar relacionada ao fato de que em pH alcalino os radicais  $\bullet\text{OH}$  são facilmente produzidos pela oxidação dos íons hidróxidos na superfície do fotocatalisador contribuindo diretamente na degradação da TET (KHODADADI et al., 2018b).

O efeito do pH na eficiência da remoção do antibiótico CIP ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ) com o fotocatalisador de nanopartículas BiOI ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) foi estudado em pH 3, 5, 7, 9 e 11, alcançando percentuais de degradação de 77, 58, 52, 48 e 44 % , respectivamente, mostrando que o percentual de degradação do CIP diminui conforme o pH da solução aumenta (YUSOFF et al., 2019). A influência da variação do pH na eficiência de degradação da CIP ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) também foi observada no processo fotocatalítico utilizando o fotocatalisador ZnO/UVC em água destilada e água de torneira. A reação ocorreu em um reator tubular de vidro em escala laboratorial, na faixa de pH variando entre 3,0 – 7,0 (ESKANDARI; GOUDARZI; MOUSSAVI, 2018). O estudo apresentou os percentuais de degradação alcançados para cada pH estudado em 50 minutos de reação: 20% (pH 3), 50% (pH 4), 80% (pH 5), 70% (pH 6), e 50% (pH 7), observando que ao aumentar o pH da solução de 3 para 5, o percentual de degradação da CIP aumentou e depois diminuiu, sendo o maior percentual alcançado em pH 5 (ESKANDARI; GOUDARZI; MOUSSAVI, 2018). No mesmo sentido, na degradação da CIP com  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  em  $\text{pH } 3 \leq \text{pH} \leq 10$  foi observado uma maior taxa de remoção ( $0,163 \text{ min}^{-1}$ ), aproximadamente 80% de degradação em 15 minutos de reação em pH 7 (VAN DOORSLAER et al., 2011). O pH da solução é um importante parâmetro que influencia o desempenho da degradação fotocatalítica da CIP, alterando as propriedades de carga superficial do semicondutor, e também o comportamento de adsorção do substrato orgânico (VAN BAMBEKE; TULKENS, 2009). A interpretação do efeito do pH na fotodegradação da CIP complexo, dependendo de diferentes fatores, como as propriedades do fotocatalisador e os diferentes valores de pH estudados para as soluções da CIP, interações eletrostáticas entre as superfícies semicondutoras, moléculas de solvente, substratos, e radicais carregados formados durante os processos reacionais (ESKANDARI; GOUDARZI; MOUSSAVI,

2018). As fluoroquinolonas são moléculas anfotéricas por natureza, e por isso mudam sua carga, ficando positiva em pH ácido, e negativa em pH alcalino (ESTRADA-FLÓREZ; SERNA-GALVIS; TORRES-PALMA, 2020). Desta forma, em uma solução ácida (pH 3), os íons da CIP são carregados positivamente, e os catalisadores apresentam-se como um íon positivo ou neutro, acarretando assim em uma pequena adsorção (ESKANDARI; GOUDARZI; MOUSSAVI, 2018). Em ambiente neutro (pH 7), a adsorção da CIP aumenta devido a uma maior variedade de interações carga-carga entre as espécies de íons da CIP e as cargas de superfície do catalisador (AN et al., 2010). Em pH 10, tanto o catalisador quanto as fluoroquinolonas tornam-se carregadas negativamente, e as forças de repulsão inibem a adsorção na superfície do catalisador, reduzindo assim o percentual de degradação da CIP (VAN DOORSLAER et al., 2011).

A avaliação dos resultados em uma faixa de pH entre 4,7 – 5,6 para o antibiótico SMX ( $40 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) foi realizada em água destilada na presença do fotocatalisador  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , sendo observado que o melhor resultado de degradação alcançado em 60 minutos de reação foi de 56% em pH 5,6 (ESTRADA-FLÓREZ et al., 2020). Um maior percentual de degradação em um valor de pH mais próximo do neutro (5,77 – 7,55) também foi observado na degradação do SMX ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) pelo nanohíbrido  $\text{MnO}_2$  com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (MF) como um ativador de peroximonossulfato (PMS) na presença de luz visível, com 90% de degradação em pH 5,77 e 91% em pH 7,55 em 60 minutos (GUO et al., 2020). O sistema reacional utilizando MF/PMS/Vis exibiu uma ampla tolerância na variação de pH em que a eficiência de degradação do SMX aumentou de 82,8% (pH 3,04) para 90,0% em pH 5,77 e 91,0% em pH 7,55, e depois a eficiência de degradação foi reduzida para 80,9%, conforme o aumento do pH para 13,03 (GUO et al., 2020). De forma semelhante, a degradação do SMX pelo compósito (BF-PMCs) aumentou consideravelmente com a diminuição no valor do pH de 10 para 3 (YIN et al., 2018). O efeito do pH inicial na remoção do SMX ( $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) foi avaliado em uma faixa de pH de 3 a 10, sendo observado um percentual de degradação em pH 3 de 95 e 60% em 270 e 60 minutos de reação, respectivamente (HU et al., 2020). O pH foi um dos principais parâmetros no desempenho do sistema BF-PMCs/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , já que o potencial redox de espécies radicais aumenta consideravelmente com a diminuição do valor do pH. Podendo ser observado que em pH elevado, a reação ocorre em função da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{O}_2$ , e supressão de radicais de formação (AL-ABED et al., 2007). Já em pH 3, a lixiviação do íon férrico presente no catalisador, provavelmente contribuiu para promover a reação de Fenton levando a aproximadamente 100% de degradação do SMX (HU et al.,

2020a). A avaliação da influência do pH na eficiência de degradação do antibiótico mostra que o SMX é uma molécula mais hidrofóbica, e então mais susceptível aos radicais hidroxila, melhorando assim a degradação do antibiótico (ESKANDARI; GOUDARZI; MOUSSAVI, 2018; HU et al., 2020b).

O pH da solução desempenha um papel fundamental na degradação fotocatalítica porque influencia as propriedades da carga superficial do catalisador, e o comportamento de adsorção dos compostos orgânicos (ESKANDARI; GOUDARZI; MOUSSAVI, 2018). Apesar desta observação, dos 52 artigos selecionados do presente trabalho, apenas 9 artigos avaliaram o efeito do pH na degradação dos antibióticos no tratamento fotocatalítico.

### **5.1.3 Efeito das matrizes aquosas na fotocatalise heterogênea dos antibióticos CIP, SMX e TET**

Estudos recentes observaram que a presença de diferentes substâncias em cada matriz pode interferir na eficiência da degradação dos antibióticos, como por exemplo a presença na água de torneira de ácidos húmicos, íons carbonatos e bicarbonatos que podem atuar como sequestrantes de espécies reativas de oxigênio (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2019b; ESKANDARI; GOUDARZI; MOUSSAVI, 2018; MAKROPOULOU et al., 2020). Desta forma, a degradação fotocatalítica do antibiótico CIP foi avaliada em água ultrapura e água de torneira sob irradiação de luz visível e o material AgBr/Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> foi utilizado como catalisador (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2019b). A concentração de CIP utilizada foi de 50 µg. L<sup>-1</sup> e 30 mg. L<sup>-1</sup> em água de torneira e ultrapura, respectivamente. O percentual de degradação observado foi de 100% em 60 minutos na água de torneira, e de 57% em 5 h na água pura. A degradação da CIP em água de torneira foi mais rápida do que em água pura, devido a maior concentração inicial de CIP que estava bem maior em água ultrapura, mas esse fato também pode ser explicado pela presença de alguns componentes dissolvidos na água de torneira que podem atuar como promotores na formação de espécies reativas de oxigênio (BREZONIK; FULKERSON-BREKKEN, 1998), tais como: nitratos presentes na água de torneira, que são capazes de foto-induzir a formação de radicais hidroxila por hidrólise, e também a matéria orgânica presente nessa matriz pode produzir espécies excitadas com potencial de oxidar a molécula do CIP (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2019b). No mesmo sentido, a degradação do CIP (10 mg.L<sup>-1</sup>) com o catalisador ZnO (0,15 g. L<sup>-1</sup>) sob irradiação UVC (lâmpada de mercúrio, 9 W) foi avaliada, sendo alcançados percentuais de degradação de 100% em água destilada, e 91,6% em água de torneira, ambos em 140 minutos



de reação, e nas mesmas condições reacionais (ESKANDARI; GOUDARZI; MOUSSAVI, 2018). Para avaliar o desempenho fotocatalítico do CIP na presença de sais minerais presentes na água de torneira, foi realizada degradação em solução aquosa, contendo os seguintes sais:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  (MOUSSAVI et al., 2014). Os resultados mostraram que não houve diferença no percentual de degradação do CIP em relação ao estudo em água destilada na presença dos ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) em uma concentração até  $1000 \text{ mg. L}^{-1}$ , mas quando o ânion  $\text{HPO}_4^{2-}$  foi adicionado à solução em uma concentração acima de  $600 \text{ mg.L}^{-1}$ , a degradação do CIP foi reduzida. Essa redução na degradação da CIP na presença do ânion  $\text{HPO}_4^{2-}$  em concentração elevada pode estar relacionada ao sequestro de radicais  $\text{HO}^\bullet$  por esse ânion, diminuindo assim a degradação da CIP (ESKANDARI; GOUDARZI; MOUSSAVI, 2018).

O estudo da degradação fotocatalítica do antibiótico SMX ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) com o catalisador ZnO sob irradiação UVA avaliou o efeito da matriz água ultrapura com e sem ácidos húmicos, e água superficial no processo (MAKROPOULOU et al., 2020). O percentual de degradação do SMX em 60 minutos de reação em água superficial, ultrapura sem e com ácidos húmicos ( $2 \text{ mg.L}^{-1}$ ) foi de 12,5%, 47,4% e 100%, respectivamente. Comparando as matrizes, o percentual de degradação reduziu em até 4 vezes em água superficial quando comparado à água ultrapura. A presença de ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) e matéria orgânica natural presente na água superficial pode ter diminuído a cinética da reação pela competição com o SMX pelas espécies de oxigênio reativas, conversão de radicais  $^\bullet\text{OH}$  em espécies com menor potencial de oxidação e/ou adsorção na superfície do catalisador (ESKANDARI; GOUDARZI; MOUSSAVI, 2018). A remoção do SMX é beneficiada na presença dos ácidos húmicos, uma vez que os ácidos húmicos são compostos ricos em elétrons que podem eliminar facilmente os buracos/lacunas produzidos na banda de valência do semicondutor, reduzindo a taxa de recombinação dos pares de elétron-lacuna fotogerados (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2019a). Assim, o aumento da degradação do SMX na presença de ácidos húmicos pode estar relacionado ao efeito fotossensibilizante dos ácidos húmicos adsorvidos na superfície do catalisador ZnO (MAKROPOULOU et al., 2020). Os estudos indicam a importância desse parâmetro na avaliação da degradação desses compostos, para que o processo de degradação escolhido seja eficiente não apenas em água ultrapura, mas principalmente no ambiente real em que a matriz aquática apresenta constituintes particulares de cada matriz, como por exemplo, sais dos ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) e matéria orgânica natural presente na água superficial, interferindo na cinética

da reação, e desta forma diminuindo a eficiência do processo (ESKANDARI; GOUDARZI; MOUSSAVI, 2018; MOUSSAVI et al., 2014).

As águas residuais apresentam em sua constituição diversas substâncias orgânicas (matéria orgânica natural incluindo ácidos húmicos e fúlvicos, hidratos de carbono e proteínas), e inorgânicas (nitrato, bicarbonato, sulfito, cloreto) que reagem com os radicais hidroxilas e assim competem com o contaminante orgânico pela oxidação ou formando radicais com abaixo poder oxidante (MICHAEL-KORDATOU et al., 2015). É importante destacar ainda que a matéria orgânica natural, brometos, carbonatos e bicarbonatos presentes em águas residuais atuam como “sequestrantes” de radicais hidroxilas nessa matriz, o que corrobora a importância da avaliação do efeito matriz nos processos fotocatalíticos de remoção de contaminantes ambientais (LADO RIBEIRO et al., 2019).

A degradação do antibiótico CIP ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) pelo catalisador ZnO na presença de luz UVC foi estudada sem o efeito da dopagem, comparando os resultados em água destilada e água de torneira (ESKANDARI; GOUDARZI; MOUSSAVI, 2018). Os resultados de degradação do CIP foram de 100% na matriz água destilada, e 91,6% para água de torneira em 140 minutos de reação. Essa pequena diferença no percentual de degradação pode ser explicada pela presença de sais minerais na água de torneira, afetando a eficiência na degradação de contaminantes na água, devido à eliminação de radicais  $\text{OH}^{\bullet}$  por esse ânions (sais) presentes na água de torneira (MOUSSAVI et al., 2014).

A eficiência da remoção do antibiótico SMX foi estudada utilizando amostras de um efluente secundário de uma estação de tratamento de efluente municipal em Portugal (BIANCULLO et al., 2019). Um reator equipado com luz UVA-LEDs (360 – 390 nm) foi utilizado na degradação do SMX ( $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) na presença do catalisador  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ). Os resultados observados indicaram 100% de remoção do SMX em 30 minutos de reação na matriz efluente, e 100% de degradação em 10 minutos de reação em água ultrapura. A maior eficiência do processo em água pura pode ser explicada pelo fato que matrizes reais (efluente) são mais complexas, sendo maior a competição nas espécies oxidativas geradas, diminuindo assim a eficiência da degradação (BIANCULLO et al., 2019).

Devido à natureza complexa e diversificada do ambiente aquático, um número maior de estudos em matrizes reais é necessário para avaliar o efeito matriz no processo fotocatalítico de degradação dos antibióticos em sistemas aquosos. No presente estudo, dos 52 artigos selecionados, apenas 4 artigos avaliaram o efeito matriz na degradação fotocatalítica dos antibióticos CIP, SMX e/ou TET.

#### 5.1.4 Identificação dos produtos da transformação na fotocatalise heterogênea dos antibióticos CIP, SMX e TET

Produtos de transformação (PTs) de antibióticos formados a partir do tratamento de água são considerados uma preocupação ambiental, pois os PTs podem manter a bioatividade original do antibiótico mesmo após o tratamento, como também a possibilidade dos PTs apresentar maior potencial tóxico do que o composto original (JAÉN-GIL et al., 2020). A preocupação com a mineralização incompleta de contaminantes como os antibióticos por processos oxidativos avançados têm crescido nos últimos anos, como também a preocupação com a toxicidade dos PTs (HAN et al., 2020). Os diversos catalisadores empregados na degradação dos antibióticos ciprofloxacino (CIP), sulfametoxazol (SMX) e tetraciclina (TET) em água, demonstram elevado percentual de degradação (Tabelas 2, 3 e 4). A maior parte dos estudos ainda não fazem a identificação dos PTs, relacionando a eficiência de degradação com a redução de toxicidade após o tratamento. (HU et al., 2020a). Neste contexto, dos 52 artigos selecionados no presente estudo, apenas 9 apresentaram análises de PTs dos antibióticos CIP, SMX e TET, porém nenhum avaliou qualquer aspecto toxicológico após o tratamento.

Neste contexto, nanopartículas metálicas de prata (Ag) foram depositadas no catalisador  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ) para a degradação do antibiótico CIP ( $30 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sob irradiação UV-C (15 W, 254 nm). A partir da degradação do CIP, quatro produtos de transformação foram identificados conforme a relação massa/carga (m/c) ( $m/c = 362$ ,  $m/c = 306$ ,  $m/c = 291$ , e  $m/c = 263$ ) (DURÁN-ÁLVAREZ, ET AL., 2016). A substituição do átomo de flúor na molécula da CIP não foi observada no processo fotocatalítico, ao invés disso, a degradação da CIP ocorre devido alterações no anel piperazina. Desta forma a degradação inicia com a clivagem do anel piperazina resultando no PT ( $m/c 362$ ), depois liberação de duas moléculas  $\text{C}=\text{O}$ , formando o PT ( $m/c 306$ ). O PT ( $m/c 291$ ) é formado pela hidroxilação e liberação do  $\text{CH-NH}_2$  nas reações de substituição para formação do PT ( $m/c 291$ ) e PT ( $m/c 263$ ). O primeiro PT ( $m/c 330$ ) formado no processo de fotólise resultou da substituição do átomo de flúor por  $\bullet\text{OH}$ , seguido de hidroxilação e substituição da carboxila pelo  $\bullet\text{OH}$ , formando o PT ( $m/c 334$ ). Com a oxidação do anel piperazina aberto, ocorre a formação do PT ( $m/c 362$ ), e por fim duas  $\text{C}=\text{O}$  são liberados do anel de piperazina formando o PT ( $m/c 306$ ) (DURÁN-ÁLVAREZ, ET AL., 2016; WITTE et al., 2009). Um caminho semelhante de degradação da CIP com reações de substituição e oxidação do anel piperazina foram observados na formação dos PTs no processo fotocatalítico da CIP ( $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ) em água de torneira

utilizando uma heteroestrutura (AgBr/Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>) (VAN DOORSLAER et al., 2012). Nas primeiras etapas do processo foi observado uma substituição nucleofílica formando o composto C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, com ataque do anel de piperazina pelas espécies oxidantes produzidas na superfície do catalizador, formando os compostos C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>F, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>F, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> e C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2019b).

Na fotodegradação do antibiótico TET (80 mg.L<sup>-1</sup>), diversos produtos de transformação foram observados a partir do sistema fotocatalítico CuO-BiVO<sub>4</sub>/PMS/UV-Vis com ataques de espécies oxidativas aos grupos mais vulneráveis da TET (dupla ligação, grupo amina e fenólico) (CHEN et al., 2021b). Primeiramente, a dupla ligação da TET (m/c 445) é atacada pelo radical hidroxila formando o intermediário com m/c 461, depois o íon SO<sub>4</sub><sup>-</sup> ataca o m/c 461 formando mais três intermediários (m/c 477, 432 e 509). As reações de oxidação aos grupos mais vulneráveis da TET continuam formando os outros intermediários, a partir da oxidação dos compostos m/c 477 e 509, ocorrendo a formação do intermediário m/c 525. A dupla ligação no composto m/c 432 e no grupo -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> são atacados por radicais na formação do composto m/c 448. No total dez PTs foram formados e identificados (m/c 461, m/c 477, m/c 509, m/c 525, m/c 448, m/c 496, m/c 451, m/c 416, m/c 402, e m/c 358) (CHEN et al., 2021b; WEN; JIA; LI, 2009). Em um outro estudo com o antibiótico TET, o sistema fotocatalítico BioCl-TiO<sub>2</sub>-Sepiolite foi utilizado obtendo elevada taxa de reação (100%) em 90 minutos, sendo observado o mesmo caminho das reações de oxidação na degradação da TET, a partir principalmente do ataque à dupla ligação, grupos amina e fenólicos, com reações principalmente de oxidação e desmetilação, com identificação de sete produtos de transformação (C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) (HU et al., 2019a). No mesmo sentido, reações de oxidação e desmetilação ocorreram na degradação da TET (m/c 445) utilizando pelo sistema fotocatalítico AgBr/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/UV-Vis, após 30 minutos de reação, sendo formados os produtos intermediários (m/c 284, 431, 461, 475), e quando esse tempo se estende para 90 minutos, outros produtos de transformação são formados (m/c 342, 359,2, 398,1, 416) (HUANG et al., 2019b).

Mais produtos de transformação da TET foram observados a partir de outros sistemas fotocatalíticos, como o NiS-MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, onde foi observado que após 60 minutos de reação a intensidade do pico da TET (m/c 445,1) diminui com a presença de novos picos com maior intensidade (m/c 186,2) (LU et al., 2018), confirmando a perda dos grupos da TET mais

vulneráveis aos ataques de oxidação pelo radical hidroxila, como já observado nos trabalhos anteriores (CHEN et al., 2021; HUANG et al., 2019a).

Utilizando o processo fotocatalítico (Re-7Mn-CeC<sub>2</sub>/Vis) foram identificados outros produtos da transformação da TET (TET (m/c 445), TET 1 (m/c 477), TET 2 (m/c 459), TET 3 (m/c 400), TET 4 (m/c 343), podendo ser observado reações de hidroxilação, deslocamento de uma molécula de H<sub>2</sub>O, desamidação, e perda do grupo amino e metil (WANG et al., 2020). Já com o sistema peroximonosulfato/CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/luz visível (PMS/CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Vis), produtos da transformação do antibiótico TET foram identificados, sendo os produtos de transformação formados de 0 a 30 minutos: m/c = 491,16, 353,06, 425,13, 331,08, 477,15, 426,08, e 386,08, e de 30 a 60 minutos: 274,27, 437,19, 318,30, 442,13, e 511,13, a partir de reações de oxidação, hidroxilação e desmetilação (ZHANG et al., 2020a).

O uso do composto PMS foi promissor no sistema PMS/FeVO<sub>4</sub>/Vis na degradação fotocatalítica do antibiótico SMX, sendo proposto um caminho de degradação do SMX (ZHANG et al., 2021). Primeiramente, reações de oxidação e substituição ocorrem na transformação do SMX, onde os radicais •OH, -NO<sub>2</sub> e -COOH podem ser gerados, e reações de quebra de dupla ligações e abertura do anel isoxazol ocorrem, formando 10 produtos de transformação que são identificados por seus pesos moleculares: 211,24, 142,17, 299,26, 245,21, 273,26, 289,31, 164,18, 301,32, 157,19, e 60,10 g. mol<sup>-1</sup> (ZHANG et al., 2021, 2020d). Já com o uso do compósito WO<sub>3</sub> e nanotubos de carbono com paredes múltiplas (CNT) foram identificados produtos de transformação com pesos moleculares diferentes (peso molecular = 287,270, 269, 253, 197, 173 e 157) (ZHU et al., 2018). Primeiramente, ocorreu reações de hidroxilação a partir do radical hidroxila capaz de substituir o -NH<sub>2</sub> pelo -OH, gerando o composto com massa molecular 270 g. mol<sup>-1</sup>. O ataque do •OH na dupla ligação do anel isoxazol formou o composto com massa molecular 287 g. mol<sup>-1</sup> que era um derivado di-hidroxilado do SMX. Quando o anel isoxazol foi aberto formou um composto com massa molecular 270 g. mol<sup>-1</sup> que é um tautomérico do primeiro intermediário (composto com massa molecular 270 g. mol<sup>-1</sup>), e as reações de oxidação continuam com o ataque do OH• a dupla ligação do anel isoxazol e da anilina formando os outros intermediários (ZHU et al., 2018). Reações de oxidação, substituição e a quebra de dupla ligação do anel isoxazol também são observadas na degradação fotocatalítica do SMX por um nanohíbrido (MF/PMS/Vis) na presença de luz UV-Vis com a formação de 11 produtos de transformação com massa/carga = 173, 287, 386, 158, 247, 212, 173, 214, 220, 128, e 101 (GUO et al., 2020). O mesmo mecanismo ocorreu na utilização de um compósito

nanoestruturadas de ferrita de bismuto e  $H_2O_2$  (BF-PMC<sub>s</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), sendo observado a formação dos produtos de formação com as correspondentes relações massa/carga: m/c 256, 288, 246, 216, 198, 158, 270, 190, 99, 115, 133, 117, 118, 102, 111, 284, e 300) (HU et al., 2020b).

### **5.1.5 Atividade antibacteriana residual na fotocatalise heterogênea dos antibióticos CIP, SMX e TET**

Como o tratamento convencional (biológico) de efluentes de origem sanitária não tem se mostrado eficiente para remoção de micropoluentes orgânicos, como os antibióticos, a disseminação de bactérias e genes resistentes à antibióticos no ambiente já é conhecida como um problema mundial de saúde pública (MOREIRA et al., 2018b; V. M. STARLING et al., 2021a). O conhecimento sobre a ocorrência de resíduos de compostos antimicrobianos no ambiente ainda é escasso, como também, seus possíveis efeitos sobre o ecossistema, mas já é conhecido que a presença desses compostos no ambiente altera negativamente o comportamento dos organismos presentes no meio exposto a contaminação, podendo também influenciar o aumento da resistência de microrganismos aos agentes antimicrobianos (SPINA-CRUZ; MANIERO; GUIMARÃES, 2019). Neste contexto, estudos estão sendo realizados com o objetivo de avaliar a atividade antibacteriana dos antibióticos após os processos de degradação, verificando se a estrutura responsável pelo efeito antibiótico também foi degradada com o tratamento, e desta forma se alcançou o objetivo de além de degradar o antibiótico, também eliminar a atividade antibacteriana do composto (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2019a; MOREIRA et al., 2018b; V. M. STARLING et al., 2021a).

Sistemas fotocatalíticos (P25, TiO<sub>2</sub> e GO-TiO<sub>2</sub>) foram utilizados na degradação dos antibióticos CIP e TET na presença de radiação do espectro solar, com o objetivo de avaliar a atividade antibacteriana após o tratamento (MOREIRA et al., 2018a). A avaliação acontece através de marcadores como coliformes fecais e enterococos, avaliando o status da resistência à antibióticos em amostras ambientais, sendo avaliado se o tratamento realizado foi capaz de eliminar a estrutura responsável pela atividade antibacteriana, presente no antibiótico (V. M. STARLING et al., 2021b). O desempenho dos processos fotocatalíticos foi avaliado antes e após o tratamento, avaliando a atividade biológica do antibiótico durante processo fotocatalítico. O trabalho demonstra a melhor eficiência na degradação dos antibióticos (100%) com o sistema fotocatalítico P25 e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> captura e reage com os elétrons fotoinduzidos na superfície do catalisador (supressão da recombinação elétron-

lacuna), e também reage com os radicais superóxidos, contribuindo com a formação adicional de radicais hidroxila que aceleram a degradação, mas não na eliminação da atividade antibacteriana após o tratamento, já que as espécies oxidantes formadas não foram capazes de eliminar a estrutura do antibiótico responsável pela atividade bacteriana (MOREIRA et al., 2018a).

Na degradação fotocatalítica do antibiótico CIP utilizando nanopartículas metálicas suportadas em  $\text{TiO}_2$  foi avaliada a atividade antibacteriana residual em função do crescimento de colônias de bactérias *E. Coli* antes e após o tratamento fotocatalítico (DURÁN-ÁLVAREZ, ET AL., 2016). Cepas de *E. coli* ATCC foram crescidas em ágar Mueller–Hinton e em discos impregnados com amostras do meio reacional em diferentes tempos de reação (0, 180 e 360 minutos). A atividade residual do antibiótico nas amostras foi medida após 6 h de irradiação solar simulada em diferentes tipos de tratamento, sendo a medida relacionada ao diâmetro da zona de crescimento da inibição. Os diferentes percentuais de atividade antibacteriana residual após os tratamentos foram observados, 58,3% para fotólise; 4,17% para compósito  $\text{Au/TiO}_2$ ; 12,5% para compósito  $\text{Ag/TiO}_2$ ; 9,09% para compósito  $\text{Cu/TiO}_2$ ; e 0% para os compósitos  $\text{Au-Ag/TiO}_2$  e  $\text{Au-Cu/TiO}_2$ . Após 180 minutos, em todos os tratamentos fotocatalíticos foi observado que a CIP foi 100% degradada, mas não mineralizada, podendo os seus subprodutos manterem efeito capaz de inibir o crescimento bacteriano, que pode ser atribuído a manutenção do anel de piperazina responsável por manter a atividade antibacteriana (DURÁN-ÁLVAREZ, ET AL., 2016). O mesmo foi observado na degradação fotocatalítica utilizando a heteroestrutura  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Ag/AgBr}$ , onde a atividade antimicrobiana se mantém após 60 minutos de reação, mesmo ocorrendo 100% de degradação da CIP, mas quando o tempo de reação é aumentado para 120 min de reação, a atividade residual da CIP desapareceu completamente, demonstrando que ocorreu a eliminação da estrutura responsável pela atividade antibacteriana (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2019b). A desestabilização do grupo quinolona da CIP acontece após o ataque das espécies oxidativas levando a mineralização da molécula, e geração de produtos finais como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{F}^-$  (DURÁN-ÁLVAREZ, ET AL., 2016). Como a estrutura da quinolona é a responsável pela atividade antibacteriana da CIP, quando ocorre a quebra do anel da piperazina pelas reações de substituição, a atividade antibacteriana do antibiótico é inativada (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2019b). O sistema fotocatalítico  $\text{TiO}_2$ -UVA foi utilizado na degradação do antibiótico SMX, alcançando 95% de degradação em 60 minutos. Após a degradação foi observado que o SMX e os produtos orgânicos intermediários não foram

detectados (abaixo do limite de detecção), e o carbono orgânico dissolvido reduzido em 30%, e em 80% em 1 h de irradiação. O estudo indica uma mineralização parcial do SMX, podendo ser suficiente para reduzir ou eliminar a atividade antibacteriana do antibiótico, sendo necessário mais estudos para essa confirmação (HU et al., 2007).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

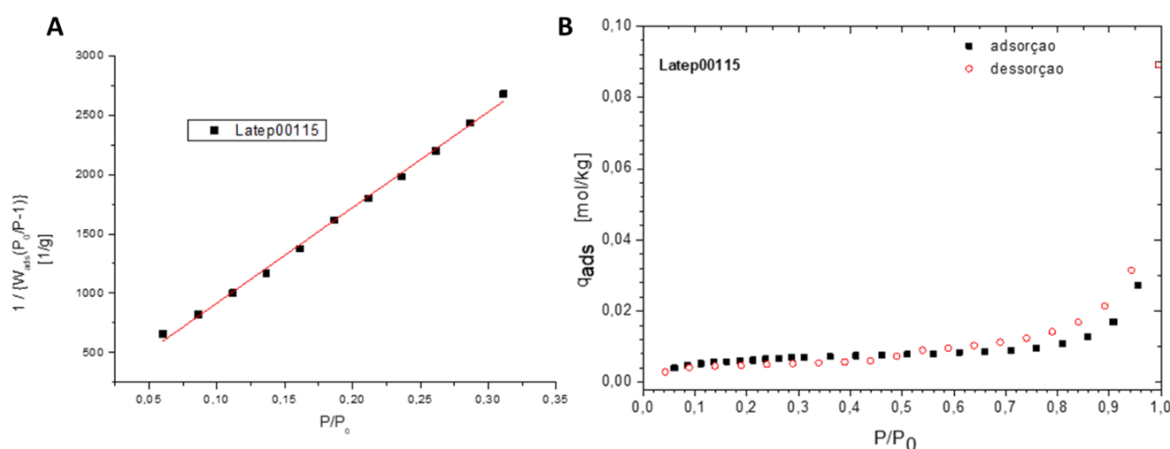
### 5.2.1 BET

A área superficial específica do resíduo foi de  $0,506 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Figura 6 (a)), determinada de acordo com o método Brunauer - Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa entre 0,05 e 0,3. A incerteza de medição expandida relatada foi declarada como a incerteza padrão combinada, multiplicada pelo fator de abrangência que corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95% ( $U = 0,023 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). A característica de baixo valor de área superficial específica do resíduo indica que o material é mesoporoso, ou seja, com poros pequenos ou não-poroso (ZHENG et al., 2016). Um valor maior da área superficial específica ( $26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) a partir do método BET foi encontrado para outro resíduo de mineração, sendo esse resíduo utilizado na degradação dos antibióticos da classe das sulfonamidas (sulfatiazol e sulfametazina) (AYALA-DURÁN; HAMMER; PUPO NOGUEIRA, 2020).

A Figura 6 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  do resíduo que apresentaram valores mínimos de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , confirmando que o resíduo é não poroso. Na análise estrutural das isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  do mineral natural ilmenita utilizado na degradação fotocatalítica do fenol também foi observado a não porosidade do mineral, mas foi observada uma área superficial BET maior ( $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), quando comparada à área superficial específica do resíduo de mineração utilizado no presente estudo ( $0,506 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2016). A falta de porosidade ou a baixa porosidade do material é característica de materiais que possuem fase cristalina, como por exemplo o mineral ilmenita (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2016).



**Figura 6.** (a) Diagrama BET e (b) isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>.



Fonte: Autor.

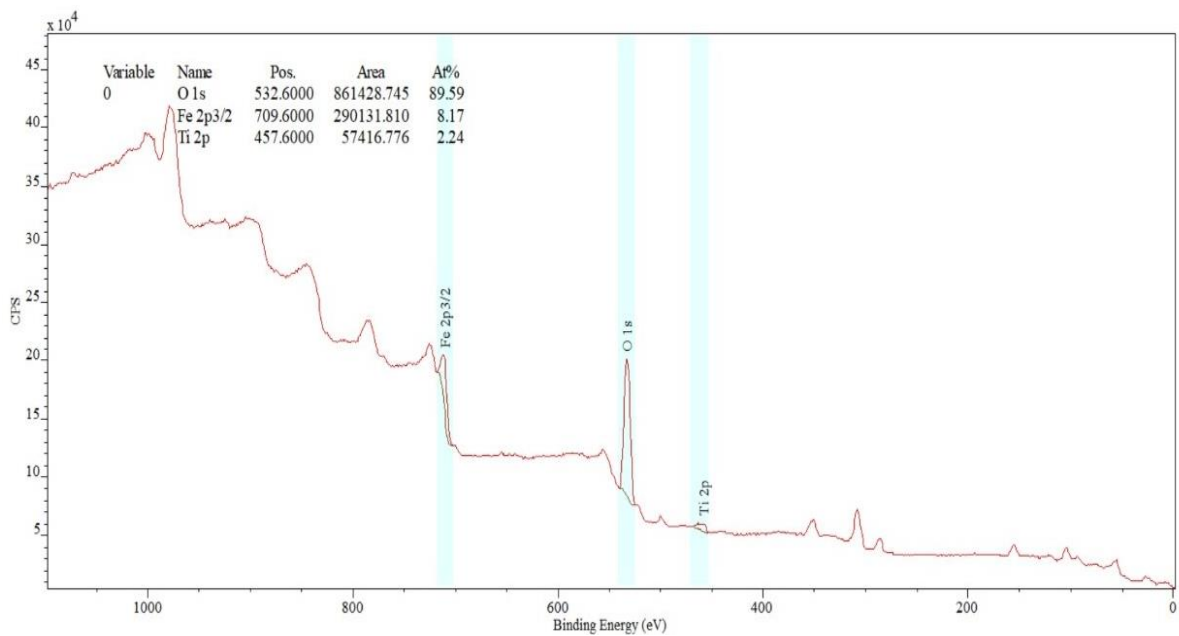
### 5.2.2 XPS

A análise de XPS foi usada para estudar a composição química próxima à superfície do resíduo e os estados de oxidação dos elementos. A análise elementar foi realizada utilizando fatores de sensibilidade relativos ao software CasaXPS onde é esperado incertezas da ordem de 10 – 20% nos valores coletados, e desta forma os valores podem ser considerados apenas como uma estimativa. Os resultados evidenciaram a presença dos elementos C, O, Ca, Si, e Fe, como os principais elementos presentes no resíduo de mineração, sendo um menor percentual atômico para o Fe (2,11%), quando comparado aos outros elementos presentes na superfície do resíduo (C = 27,6%, O = 54,4%, Ca = 2,9%, e Si = 11,8%). Outros elementos traços também foram observados (Ni, Co, Na, Mo, In, Zr e Pt), mas por estarem em um percentual atômico menor que 1%, não estão apresentados. As Figuras 7 e 8 apresentam o espectro de varredura XPS do material, sendo observado os percentuais atômicos de 89,6% (O 1s), 8,2% (Fe 2p<sup>3/2</sup>) e 2,2% (Ti 2p). O espectro XPS de alta resolução em diversas regiões (a) Zn 2p, (b) Fe 2p, (c) O 1s, (d) Ca 2p, (e) C 1s e (f) Si 2p está apresentado na Figura 9, podendo ser observado duas bandas centradas com valores de energia de ligação entre 710 e 725 eV para o Fe 2p<sup>3/2</sup> e Fe 2p<sup>1/2</sup>, respectivamente. A mesma observação dos valores das bandas de energia para o Fe 2p<sup>3/2</sup> e Fe 2p<sup>1/2</sup> também foram observadas na análise XPS do mineral ilmenita na forma bruta (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2017b).

A presença de espécies de Fe na superfície do catalisador está apresentada no espectro XPS da região Fe 2p (Figura 9 (b)). A banda centrada em ~ 703 eV (Fe 2p<sup>3/2</sup>) e a banda em ~

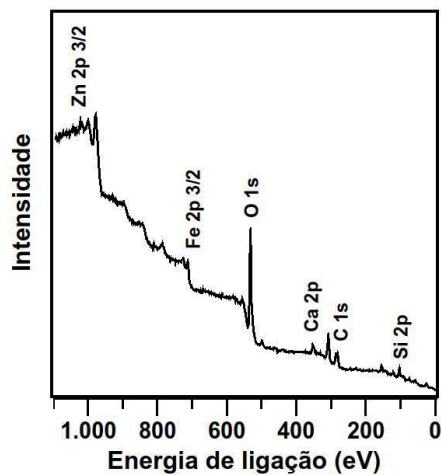
718 eV ( $\text{Fe } 2p^{1/2}$ ) correspondem ao  $\text{Fe}^{2+}$ , indicando a predominância de  $\text{Fe}^{2+}$ . Já as bandas em  $\sim 710$  eV ( $\text{Fe } 2p^{3/2}$ ) e 725 eV ( $\text{Fe } 2p^{1/2}$ ) correspondem ao  $\text{Fe}^{3+}$  não estão bem ajustadas no espectro, indicando pouca quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  no material. A confirmação da presença de  $\text{Fe}^{2+}$  pode ser visualizada no espectro de alta resolução do material (Figura 8).

**Figura 7.** Espectro de varredura XPS do material



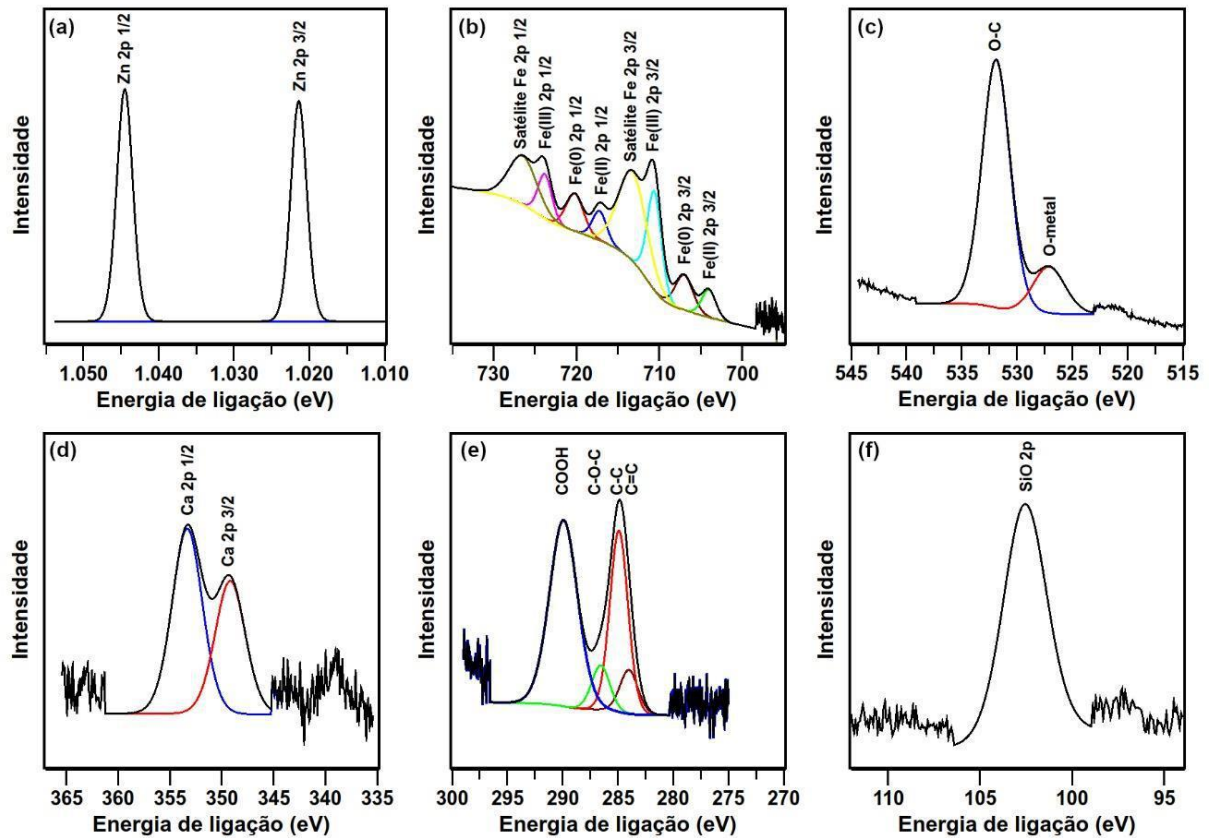
Fonte: Autor.

**Figura 8.** Espectro XPS de alta resolução do material



Fonte: Autor.

**Figura 9.** Espectro XPS de alta resolução em diferentes níveis: (a) Zn 2p, (b) Fe 2p, (c) O 1s, (d) Ca 2p, (e) C 1s e (f) Si 2p.

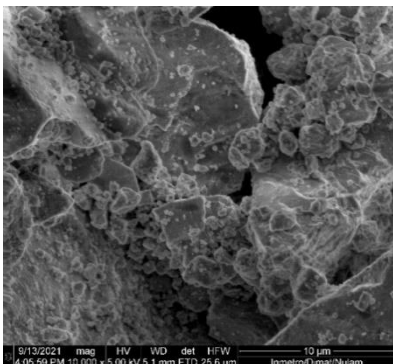


Fonte: Autor.

### 5.2.3 MEV e EDX

A morfologia e a estrutura do resíduo/catalisador foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo apresentada a imagem da partícula na Figura 10.

**Figura 10.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material.

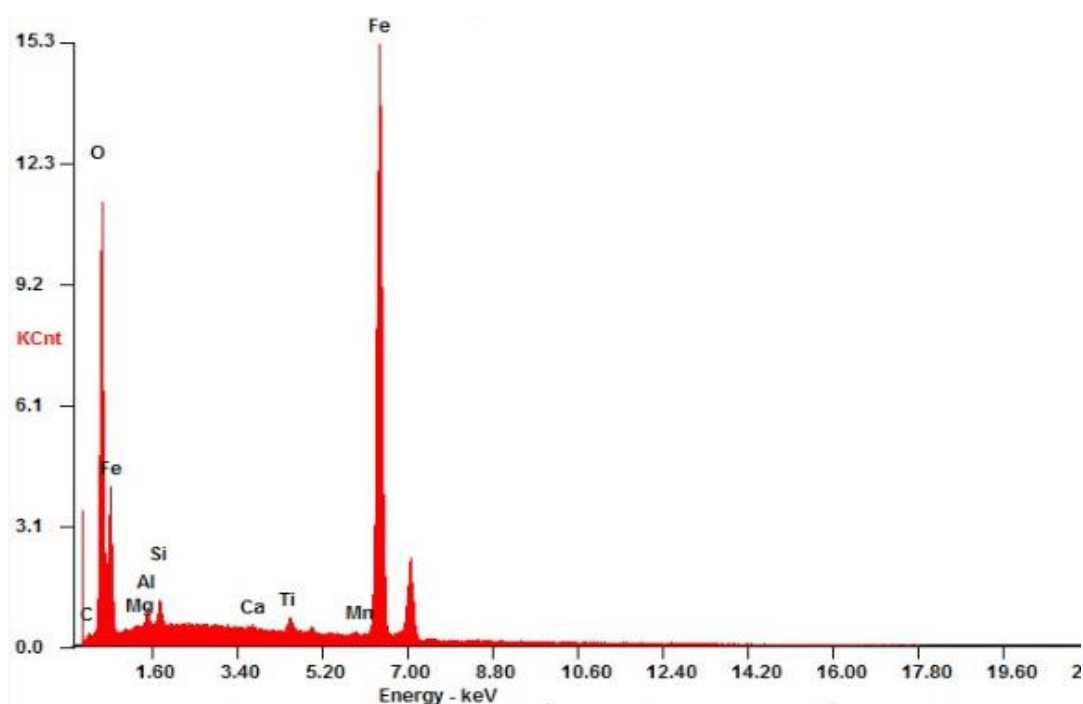


Fonte: Autor.

A imagem da microscopia eletrônica de varredura mostra a presença de partículas com diferentes morfologias e granulometria, com formação de aglomerados (Figura 10). A formação de aglomerados sem forma definida também foi observada para um resíduo de mineração utilizado na degradação do corante Laranja ácido, sendo esses aglomerados identificados como kaolinita e magnetita (AYALA-DURÁN; HAMMER; PUPO NOGUEIRA, 2020).

A análise da espectroscopia de energia dispersiva (EDX) confirmou a presença dos elementos O, Fe, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Mn e C no resíduo, sendo os elementos O e Fe os mais abundantes (Figura 11).

**Figura 11.** Espectro EDX do resíduo do material



Fonte: Autor.

Na Tabela 17 podemos observar a sistemática na composição química do resíduo. A quantificação por EDX (Figura 11) revelou a presença de Ti, Fe e O, de acordo com os ensaios de XPS, porém o EDX apresentou uma quantificação elementar (percentual elementar) de Ti, Fe e O do material, e a análise XPS apresentou uma quantificação a nível eletrônico de cada elemento. Desta forma, podemos observar um percentual elementar de Fe no material na análise de EDX de 69,97%, e o percentual atômico (eletrônico) de Fe na análise XPS de 8,17%.

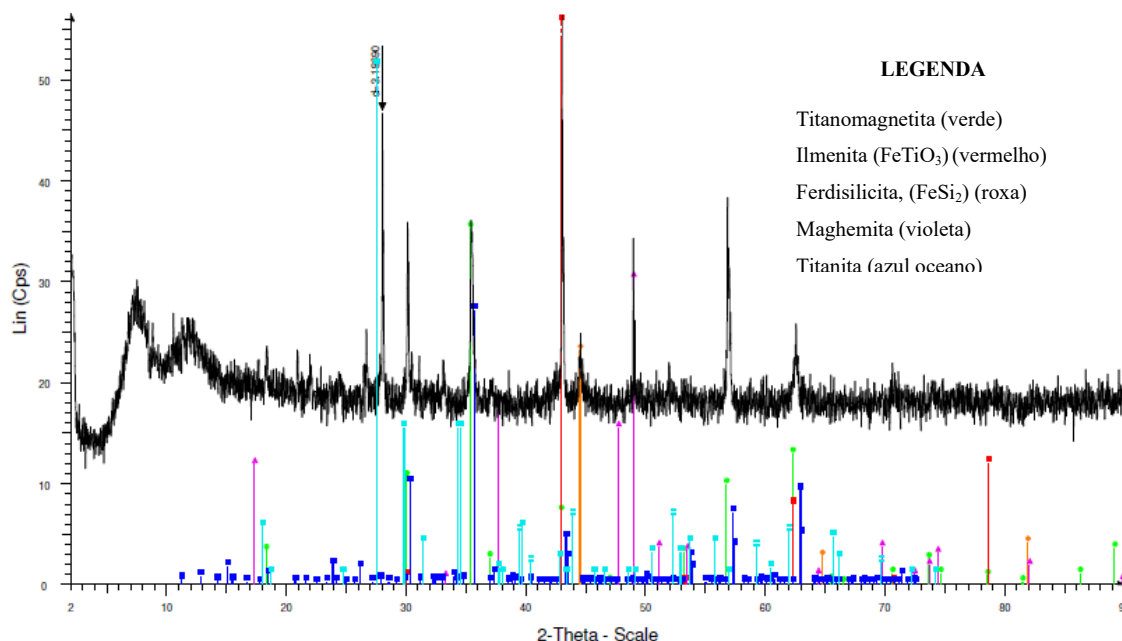
**Tabela 17.** Quantificação EDX de elementos presentes na superfície do material.

Elementos	Percentual elementar (% atômico)	Percentual elementar (% peso)
O	56,89	27,63
Ti	1,60	2,39
Fe	41,5	69,97
Total	100,0	100,0

Fonte: Autor.

#### 5.2.4 DRX

Os padrões do DRX demonstraram uma elevada complexidade da estrutura do material, apresentando uma possível composição de fases e predominância de fases cristalinas. Portanto, somente os picos de maior intensidade foram avaliados (Figura 12). A intensidade relativa dos picos observados no difractograma estão de acordo com os padrões utilizados de forma comparativa, sendo observado a presença de titanomagnetita, ilmenita, ferdisilicita, maghemita e titanita, junto com picos de menor intensidade. As estruturas das fases principais apresentam probabilidade de ter a presença em pequena quantidade do mineral ilmenita, contudo os picos se sobrepõem com outras fases. Picos característicos de diversos minerais também foram caracterizados na análise de DRX em um resíduo de mineração da Companhia Brasileira de Mineração (AYLA-DURAN et al., 2019), indicando que na análise de um resíduo de mineração, principalmente sem saber a origem, como é o caso da nossa amostra utilizada no presente estudo, é esperado encontrar diferentes materiais/minerais presentes no resíduo.

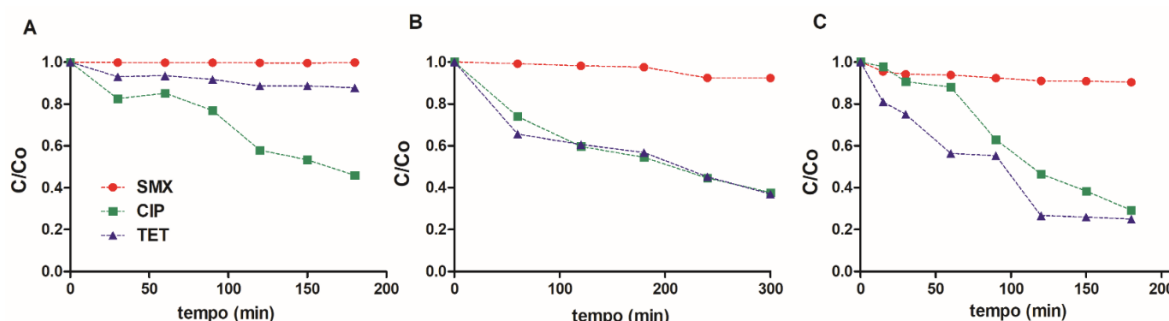
**Figura 12.** DRX - Difractograma do material

Fonte: Autor.

### 5.3 ENSAIOS PRELIMINARES DE DEGRADAÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS

Os resultados dos experimentos com a ausência de luz são apresentados na Figura 13. A Figura 13(A) corresponde ao ensaio com somente o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $120 \text{ mg. L}^{-1}$ ) sem radiação. Durante os 200 minutos de reação, o percentual alcançado de degradação foi menor para os antibióticos SMX e TET, 8 e 12%, respectivamente, e 54% para o CIP. Quando foi utilizado somente o catalisador ( $500 \text{ mg. L}^{-1}$ ) no escuro foi observado 8% de adsorção para o SMX, e 62 e 63% para o CIP e TET em 300 minutos, respectivamente (Figura 13(B)). A baixa ou não adsorção pode estar relacionada à característica apolar do composto, e o seu valor de  $pK_a$  bem menor em relação aos outros antibióticos estudados. Já no ensaio utilizando o meio em pH 3,0 com catalisador ( $500 \text{ mg. L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $120 \text{ mg. L}^{-1}$ ) foi possível observar 9% de remoção para o SMX e percentuais de 78 e 83% de remoção para o CIP e TET, respectivamente. Nessas condições a reação de Fenton pode ter ocorrido havendo a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por íons ferrosos presentes no catalisador, formando assim radicais hidroxilas que contribuiriam para remoção do CIP e da TET (LOFRANO et al., 2017b), mas não sendo eficiente na remoção do SMX (Figura 13(C)).

**Figura 13.** Degradação dos antibióticos SMX, CIP e TET no escuro. (A)  $H_2O_2$ ; (B) catalisador; (C) catalisador +  $H_2O_2$  (pH=3). Concentração de cada antibiótico:  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 120 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{catalisador}] = 500 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ .



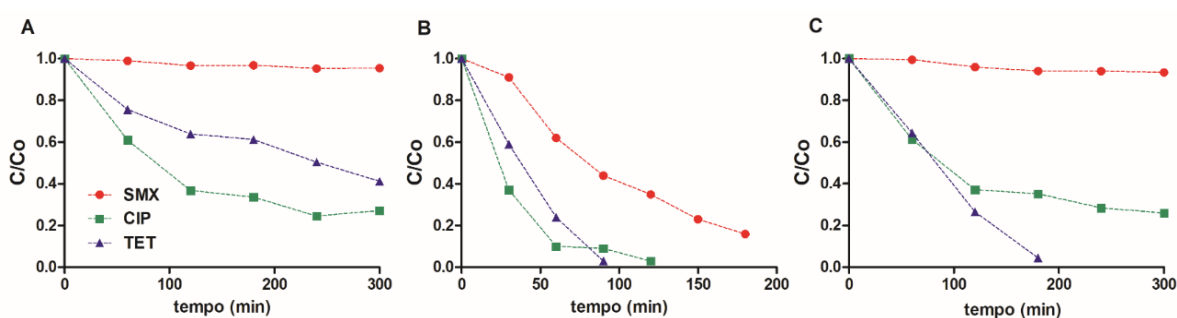
Fonte: Autor.

Os resultados dos experimentos na presença de luz UVA podem ser visualizados na Figura 14. No ensaio utilizando somente a luz UVA foi possível observar um percentual de remoção de 7, 87 e 62%, respectivamente para SMX, CIP e TET em 300 minutos (Figura 14(A)). Na fotólise direta o contaminante absorve a radiação incidente, podendo resultar em reações que levam à sua degradação, a partir do seu estado eletrônico excitado (gerado a partir do processo de absorção da luz UV) ou o contaminante pode retornar ao estado fundamental inicial (NOGUEIRA, 2017). Desta forma, a fotólise não irá contribuir com o processo de degradação do contaminante, como podemos observar com o antibiótico SMX que não teve o seu processo de degradação beneficiado com a irradiação da luz UVA. A ausência de degradação a partir da fotólise também foi observada para o antibiótico sulfametoxidiazina, pertencente à mesma família do SMX (NÁFRÁDI et al., 2021). Alguns contaminantes orgânicos conseguem absorver de forma mais significativa a radiação UV, e desta forma contribuir com o processo de oxidação (NOGUEIRA, 2017), como podemos observar para o CIP e TET que foram degradados no processo de fotólise. A irradiação da luz UVA na molécula da CIP pode excitar a molécula ao estado triplete, estado em que a molécula da CIP apresenta níveis de energia com maior probabilidade de sofrer uma reação química foto-induzida (VAN DOORSLAER et al., 2011). A contribuição na degradação da CIP pelo processo de fotólise também foi observada no estudo de degradação fotolítica pela irradiação UVA, apresentando 80% de degradação em menos de 50 minutos de irradiação (STURINI et al., 2012). Estudos mostram que a molécula da TET perde facilmente alguns grupos funcionais na presença da irradiação UV, contribuindo com a degradação da TET (SOLTANI; TAYYEBI; LEE, 2019).

A Figura 14(B) corresponde a reação com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $120 \text{ mg. L}^{-1}$ ) na presença de luz UVA, onde podemos observar a remoção de SMX (87% em 200 min), CIP (95% em 100 min) e TET (81% em 60 min). O significativo aumento de remoção dos antibióticos (80% a mais para o SMX e 50% a mais para o CIP e TET) comparado ao ensaio com  $\text{H}_2\text{O}_2$  no escuro (Figura 14(A)), pode ser explicado pelo fato que na presença de radiação UV o  $\text{H}_2\text{O}_2$  sofre uma cisão homolítica produzindo radicais  $\bullet\text{OH}$ , permitindo assim uma maior degradação dos compostos orgânicos comparada quando não existe a presença de luz (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

No ensaio utilizando o catalisador ( $500 \text{ mg. L}^{-1}$ ) na presença de luz UVA foi possível observar uma remoção de 7 e 77% para o SMX e CIP em 300 minutos, respectivamente, e 95% para TET em 180 minutos (Figura 14(C)). Desta forma, podemos observar que o SMX não é degradado pelo processo de fotólise direta com radiação UVA e nem pelo processo fotocatalítico heterogêneo (catalisador + UVA). O CIP é degradado apenas pelo processo de fotólise, já que a presença do catalisador não influenciou no percentual de degradação, mas o TET apresentou um maior percentual de degradação na presença do catalisador e luz UVA, mostrando uma eficiência durante a fotocatalise heterogênea para o TET.

**Figura 14.** Degradação dos antibióticos SMX, CIP e TET na presença de luz UVA. (A) fotólise com luz UVA  $5,73 \text{ mW cm}^{-2}$ ; (B) UVA +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (C) UVA + catalisador. Concentração de cada antibiótico:  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 120 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $[\text{catalisador}] = 500 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autor.

Quando a solução dos antibióticos foi acidificada ( $\text{pH } 3,0$ ), catalisador ( $500 \text{ mg. L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $120 \text{ mg. L}^{-1}$ ) com luz UVA foi observado remoção abaixo do limite de detecção (<LQ) para o TET, SMX e CIP em 10, 50 e 100 minutos de reação, respectivamente (Figura 15(A)). A melhor eficiência de degradação para os três antibióticos pode estar relacionada à reação de Fenton combinada com a luz UVA (reação Foto-Fenton) (GARCÍA-MUÑOZ et



al., 2017b), que permitiu a regeneração contínua dos íons ferrosos presentes no catalisador, aumentando a cinética da reação (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2017a; LOFRANO et al., 2017b). Existe um favorecimento da degradação devido à regeneração dos íons ferrosos com a foto-redução dos íons férricos, produzindo desta forma ainda mais radicais hidroxilas quando comparado ao processo Fenton convencional (MOREIRA et al., 2018a), sendo eficiente também na remoção do SMX, devido à extensão da oxidação dos poluentes (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2017; PEREZ et al., 2002; LOFRANO et al., 2017). A foto-redução ocorre pela absorção de luz na faixa de até 400 nm pelos íons férricos, permitindo também o uso da luz solar (LOFRANO et al., 2017b).

Na avaliação do efeito do pH na remoção dos antibióticos, valores de pH 5,0 e 6,0 também foram avaliados. No ensaio utilizando a solução contendo os antibióticos em pH 5,0 foi observado a remoção de 87, 85 e 65% em 50, 150 e 200 min para TET, CIP e SMX, respectivamente, como pode ser observado na Figura 15(B). Quando foi utilizada o pH 6,0 foi observado uma remoção de 9, 51 e 97% em 60 min para SMX e CIP e 20 min para TET, respectivamente (Figura 15(C)).

Entre os valores de pH avaliados (3,0, 5,0 e 6,0) pode ser observado melhores resultados de degradação dos antibióticos quando foi utilizado o pH = 3,0, mostrando a predominância das reações de Fenton e Foto-Fenton, em que o pH do meio reacional tem importância fundamental nas reações, afetando conseqüentemente a velocidade de degradação dos compostos (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005a). Uma estreita faixa (2,5 – 3,0) permite uma eficiência máxima de remoção do composto orgânico, devido a precipitação do íon  $\text{Fe}^{3+}$  que ocorre em valores de pH maiores do que 3,0 (WANG; ZHUAN, 2020), levando a redução da interação com o peróxido de hidrogênio, e conseqüente redução da produção de radicais  $\cdot\text{OH}$  (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Na remoção do antibiótico amoxicilina pelo processo foto-Fenton foi observada remoção de 100% (pH 3,0), 97% (pH 5,0), 80% (pH 7,0) e 62% (pH 10) (ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2015), sendo a mesma observação para o antibiótico ampicilina que teve o percentual de degradação reduzido com o aumento do pH (ROZAS et al., 2010). Quando o pH está maior que 4,0, ocorre a precipitação do  $\text{Fe}^{3+}$ , reduzindo a formação do radical  $\cdot\text{OH}$  (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009), corroborando com a redução no percentual de remoção dos antibióticos CIP, SMX e TET quando o pH foi aumentado de 3,0 para 5,0. Em  $\text{pH} > 4$ , a concentração de íon ferrosos solúveis diminuem, devido à formação dos complexos com o  $\text{Fe}^{2+}$  e precipitação, e com isso as espécies oxidantes diminuem (LEE et al., 2021).

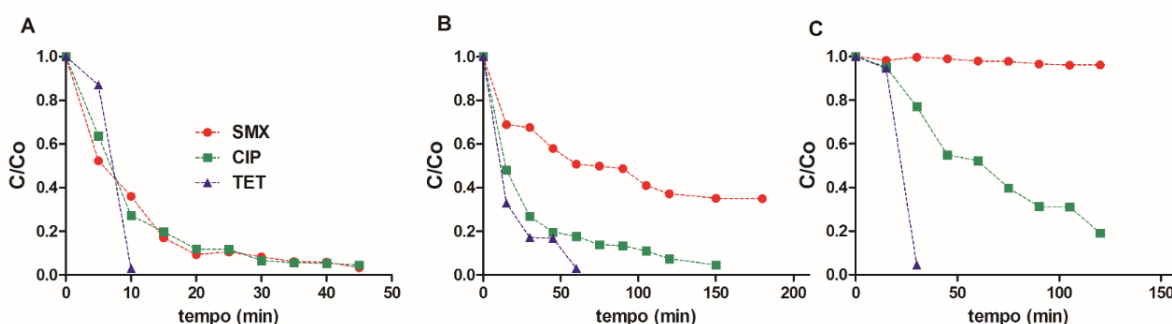
Quando o pH passou de 5,0 para 6,0, a remoção do SMX foi prejudicada (40% em pH 5,0 e 9% em pH 6,0 em 60 min). O mesmo foi observado para o CIP (80% em pH 5,0 e 51% em pH 6,0). Já para a TET o aumento do pH para 5,0 e 6,0 beneficiou a remoção do antibiótico (87% pH 5,0 em 50 minutos, e 97% pH 6,0 em 20 minutos). Os resultados encontrados demonstram que o aumento do pH de 5,0 para 6,0 prejudicou a remoção do SMX e do CIP, e ajudou na remoção da TET (Figura 15). Essa observação pode ser explicada pelo fato que o aumento do pH da solução pode levar a desprotonação da TET, ficando mais susceptível a degradação via fotólise, aumentando assim a sua degradação com o aumento do pH no processo foto-Fenton (HAN et al., 2020). Outros estudos sobre o efeito do pH na remoção fotocatalítica dos mesmos antibióticos, também confirmam a mesma observação. Hu e colaboradores (2020) relataram um percentual de 95% de degradação do SMX (1,5 mg. L<sup>-1</sup>) em pH 3,0 com 270 minutos de reação, e 60% em pH 10,0 no mesmo tempo de reação, considerando que o pH foi um dos principais parâmetros no desempenho do sistema fotocatalítico (BF-PMCs/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). As espécies radicais (e<sup>-</sup>, h<sup>+</sup>, HO<sup>•</sup>, <sup>-</sup>O<sub>2</sub><sup>•</sup>, e <sup>1</sup>O<sub>2</sub>) aumentam com a diminuição do valor do pH (HU et al., 2020a). No pH elevado, a reação ocorre em função da decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em O<sub>2</sub>, e supressão de radicais de formação, e que em pH 3 a lixiviação do íon férrico presente no catalisador, contribui para promover a reação de Fenton homogênea levando a aproximadamente 100% da eficiência de degradação do SMX (HU et al., 2020a).

Antibióticos da classe das sulfonamidas (sulfametazina e sulfatiazol) também tiveram a sua eficiência de degradação avaliada a partir do processo foto-Fenton/ Fenton heterogêneo utilizando um resíduo de mineração de ferro (AYALA-DURÁN; HAMMER; PUPO NOGUEIRA, 2020). A faixa de pH de 2,5 -5,6 foi estudada, e o maior percentual de degradação das sulfonamidas (abaixo do limite de detecção) ocorreu em pH 2,5 em 45 minutos (AYALA-DURÁN; HAMMER; PUPO NOGUEIRA, 2020). Um elevado percentual de degradação (abaixo do limite de detecção) em 40 minutos também foi observado para o antibiótico sulfatiazol utilizando um resíduo de mineração de ferro como catalisador no processo foto-Fenton em pH 2,5 (ROJAS-MANTILLA; AYALA-DURÁN; PUPO NOGUEIRA, 2019). O processo Fenton heterogêneo na presença do ânion persulfato (PS) foi utilizado na degradação do antibiótico TET por um mineral natural de ferro, a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), sendo a faixa de pH avaliada entre 3 – 9 (LEE et al., 2021). A remoção da TET aumentou em condições ácidas (pH baixo), apresentando uma elevada taxa de reação (0,1530 min<sup>-1</sup>) em pH 3. O valor da constante de reação (0,066 min<sup>-1</sup>) diminuiu em condições

alcalinas (pH 9,0) (HUANG et al., 2021). Em  $\text{pH} > 4$ , a concentração de íon ferrosos solúveis diminuem, devido à formação dos complexos com o  $\text{Fe}^{2+}$  e precipitação, e com isso as espécies oxidantes diminuem, reduzindo assim o percentual de degradação da TET em pH alcalino (LEE et al., 2021).

A degradação do antibiótico SMX pelo mineral magnetita na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi estudada em uma faixa de pH de 3 – 7, sendo observado 100% de remoção do SMX em 4h (MUNOZ et al., 2018). Em pH 6, o percentual de remoção foi reduzido para 70%. O elevado percentual de remoção do SMX (100%) pode estar relacionado com a maior concentração de ferro dissolvido ( $1,3 \text{ mg. L}^{-1}$ ) na faixa de pH inicial (3 – 5), e abaixo de  $0,1 \text{ mg. L}^{-1}$  para o pH 7 (BAUTISTA et al., 2011). O valor de pH 5 foi selecionado como o melhor pH para reação, porque além de ter apresentado um elevado percentual de remoção do SMX, também permite a aplicação do tratamento em águas residuais (MUNOZ et al., 2018).

**Figura 15.** Degradação dos antibióticos SMX, CIP e TET utilizando catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV em diferentes pH. (A) pH 3; (B) pH 5; (C) pH 6. Concentração de cada antibiótico:  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , [catalisador] =  $500 \text{ mg. L}^{-1}$  [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] =  $120 \text{ mg L}^{-1}$ , UVA =  $5,73 \text{ mW/cm}^2$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

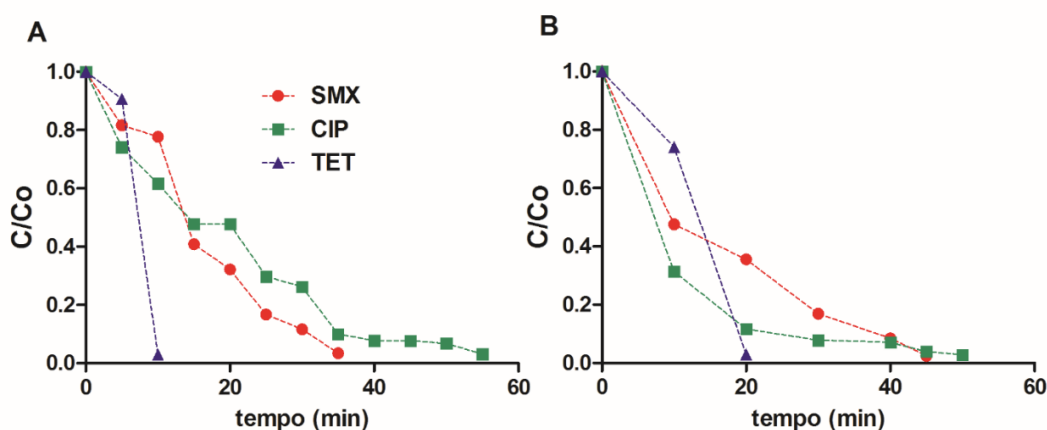


Fonte: Autor.

Após a avaliação do efeito do pH na degradação dos antibióticos, e observando que elevados percentuais de degradação para todos os antibióticos foram alcançados no valor do pH 3,0, esse valor foi mantido para os próximos experimentos, utilizando concentrações menores de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $50$  e  $24 \text{ mg L}^{-1}$ ) e do catalisador ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Figura 16). Em pH 3,0 com catalisador a  $500 \text{ mg. L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $50 \text{ mg. L}^{-1}$ ) foi possível visualizar  $>90\%$  de remoção para a TET, SMX e CIP em 10, 40 e 55 minutos de reação, respectivamente (Figura 16(A)). Diminuindo a concentração de catalisador para  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para  $24 \text{ mg. L}^{-1}$ , foi possível observar uma remoção da TET superior à 99% em 20 minutos, e 92 e 97%, para o

SMX e CIP em 40 minutos, respectivamente (Figura 16(B)). Nesse ensaio a concentração do catalisador foi reduzida, entretanto a quantidade de  $H_2O_2$  se manteve conforme a relação estequiométrica. A partir dos resultados dos ensaios preliminares com o catalisador natural foi realizado o planejamento experimental (DoE) utilizando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com o objetivo de encontrar a melhor condição para a degradação dos três antibióticos.

**Figura 16.** Degradação dos antibióticos SMX, CIP e TET utilizando diferentes concentrações de catalisador e  $H_2O_2$  sob luz UVA. (A)  $[catalisador] = 500 \text{ mg. L}^{-1}$   $[H_2O_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; (B)  $[catalisador] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $[H_2O_2] = 24 \text{ mg L}^{-1}$ . Concentração de cada antibiótico:  $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$  e  $\text{UVA} = 5,73 \text{ mW/cm}^2$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autor.

#### 5.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (DoE) PARA DEGRADAÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS

Com o objetivo de avaliar o efeito de três variáveis independentes (concentração do catalisador, relação estequiométrica de  $H_2O_2/Fe$  e  $\text{pH}$ ) no processo de remoção dos antibióticos CIP, SMX e TET em água ultrapura foi aplicado o planejamento DCCR. A Tabela 18 apresenta os resultados de remoção dos antibióticos em água ultrapura, em função do planejamento experimental. Os resultados das análises estatísticas do planejamento são apresentados para cada antibiótico nos itens subsequentes. O software utilizado para o tratamento dos dados foi o Statistica<sup>®</sup> 10.0.

**Tabela 18.** Variáveis respostas (remoção dos compostos alvos) em função do planejamento experimental DCCR executado.

Exp.	Variáveis Independentes			Respostas – Remoção (%)		
	[Catalisador] (mg L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH	SMX 30 min	CIP 20 min	TET 5min
1	133,09 (-1)	0,58 (-1)	3,11 (-1)	48,4	60,0	50,3
2	406,91 (+1)	0,58 (-1)	3,11 (-1)	93,9	88,3	68,8
3	133,09(-1)	1,42 (+1)	3,11 (-1)	74,8	81,5	27,8
4	406,91(+1)	1,42 (+1)	3,11 (-1)	93,2	82,4	96,0
5	133,09(-1)	0,58 (-1)	4,89 (+1)	10,8	19,1	23,2
6	406,91(+1)	0,58 (-1)	4,89 (+1)	30,3	93,7	52,6
7	133,09(-1)	1,42 (+1)	4,89 (+1)	24,6	12,7	62,9
8	406,91(+1)	1,42 (+1)	4,89 (+1)	4,9	36,3	44,2
9	40 (-1,68)	1,0 (0)	4,0 (0)	84,4	89,6	72,6
10	500 (+1,68)	1,0 (0)	4,0 (0)	78,4	85,0	98,3
11	270 (0)	0,3 (-1,68)	4,0 (0)	81,2	90,5	98,4
12	270 (0)	1,7 (+1,68)	4,0 (0)	70,6	82,2	64,0
13	270 (0)	1,0 (0)	2,5(-1,68)	61,7	64,5	41,1
14	270 (0)	1,0 (0)	5,5 (+1,68)	3,3	12,7	13,5
15	270 (0)	1,0 (0)	4,0 (0)	70,6	76,3	74,4
16	270 (0)	1,0 (0)	4,0 (0)	90,5	92,9	76,9
17	270 (0)	1,0 (0)	4,0 (0)	77,0	91,2	70,4
18	270 (0)	1,0 (0)	4,0 (0)	72,8	78,3	45,8
19	270 (0)	1,0 (0)	4,0 (0)	74,6	72,6	42,1

Fonte: Autor.

Através dos resultados obtidos da remoção de SMX (Tabela 18) foram calculados os valores dos efeitos da regressão que estão apresentados na Tabela 19. Observa-se que o termo linear e quadrático (pH), e os termos de interação concentração do catalisador com a relação estequiométrica H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe, e o pH mostraram-se estatisticamente significativos ao nível de significância de 95% (p<0,05). O gráfico de Pareto (Figura 17) confirma os resultados das

variáveis significativas, indicando que o uso de valores menores de pH (X3) promove uma remoção maior de SMX.

**Tabela 19.** Estimativa dos efeitos para a resposta remoção de SMX.

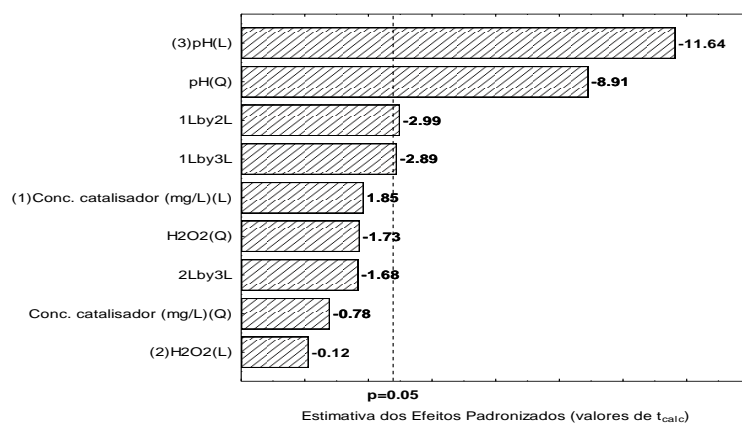
Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
<b>Média</b>	<b>77,74</b>	<b>3,51</b>	<b>22,17</b>	<b>&lt;0,001</b>
(X <sub>1</sub> ) Conc. catalisador (mg L <sup>-1</sup> ) (L)	7,86	4,25	1,85	0,138
Conc. catalisador (mg L <sup>-1</sup> ) (Q)	-3,34	4,25	-0,78	0,476
(X <sub>2</sub> ) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (L)	-0,51	4,26	-0,12	0,910
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Q)	-7,44	4,31	-1,73	0,159
<b>(X<sub>3</sub>) pH (L)</b>	<b>-49,42</b>	<b>4,24</b>	<b>-11,64</b>	<b>&lt;0,01</b>
<b>pH (Q)</b>	<b>-37,70</b>	<b>4,23</b>	<b>-8,91</b>	<b>0,001</b>
<b>X<sub>1</sub>L by X<sub>2</sub>L</b>	<b>-16,59</b>	<b>5,55</b>	<b>-2,99</b>	<b>0,040</b>
<b>X<sub>1</sub>L by X<sub>3</sub>L</b>	<b>-16,04</b>	<b>5,55</b>	<b>-2,89</b>	<b>0,0446</b>
X <sub>2</sub> L by X <sub>3</sub> L	-9,31	5,55	-1,68	0,169

Fonte: Autor.

Fatores considerados significativos ( $p < 0,05$ ) são destacados em negrito.

Como pode ser observado nos resultados da análise da variância (Tabela 20), o modelo da regressão representa bem o comportamento dos dados devido à falta de ajuste não ser estatisticamente significativa ( $p$  valor  $> 0,05$ ) e a porcentagem da variação explicada pelo modelo ser de 88,6% ( $R^2$ ).

**Figura 17 -** Diagrama de Pareto para remoção do sulfametoxazol (SMX).



Fonte: Autor.

**Tabela 20.** Análise de variância (ANOVA) para a remoção do sulfametoxazol (SMX).

Fator	Soma quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	F	p
(X <sub>1</sub> ) [Catalisador] (mg L <sup>-1</sup> ) (L)	210,66	1	210,66	3,42	0,138
[Catalisador] (mg L <sup>-1</sup> ) (Q)	38,02	1	38,02	0,62	0,476
(X <sub>2</sub> ) Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (L)	0,89	1	0,89	0,01	0,910
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Q)	183,78	1	183,78	2,98	0,159
<b>(X<sub>3</sub>) pH (L)</b>	<b>8353,97</b>	<b>1</b>	<b>8353,97</b>	<b>135,56</b>	<b>&lt;0,001</b>
<b>pH (Q)</b>	<b>4888,35</b>	<b>1</b>	<b>4888,35</b>	<b>79,33</b>	<b>0,001</b>
<b>X<sub>1</sub>L by X<sub>2</sub>L</b>	<b>550,65</b>	<b>1</b>	<b>550,65</b>	<b>8,93</b>	<b>0,040</b>
<b>X<sub>1</sub>L by X<sub>3</sub>L</b>	<b>514,63</b>	<b>1</b>	<b>514,63</b>	<b>8,35</b>	<b>0,044</b>
X <sub>2</sub> L by X <sub>3</sub> L	173,52	1	173,52	2,81	0,169
Falta de ajuste	1645,73	5	329,15	5,34	0,065
Erro puro	246,49	4	61,62		
Soma quadrática total	16618,43	18			

Fonte: Autor.

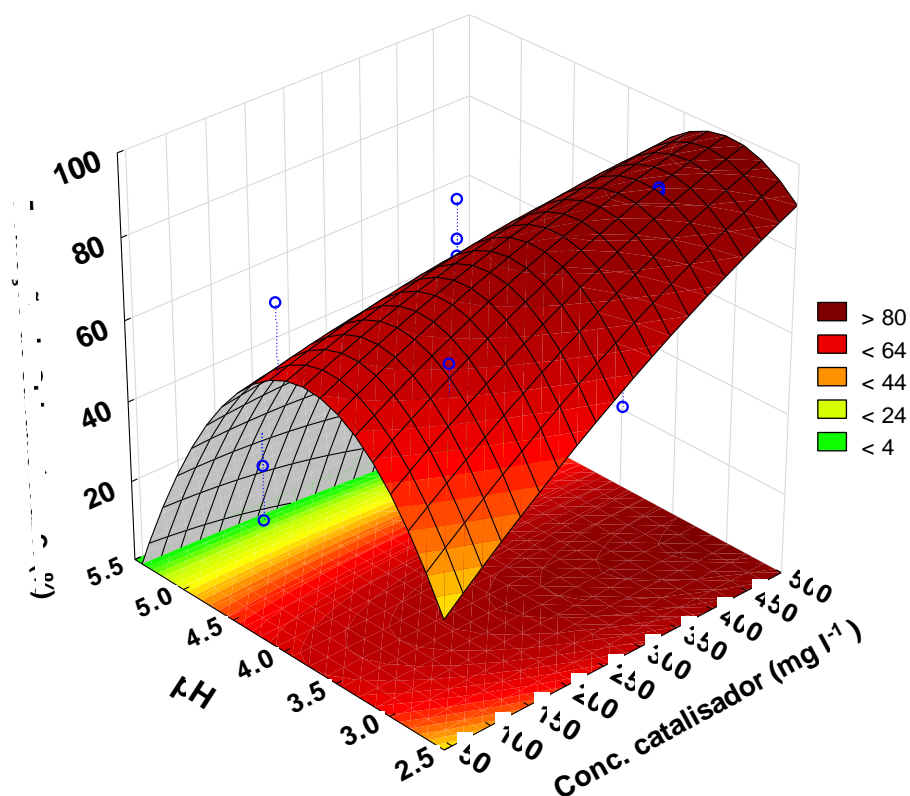
Fatores considerados significativos ( $p < 0,05$ ) são destacados em negrito.

A Equação 14 descreve a remoção do SMX prevista pelo modelo em função das variáveis codificadas, reparametrizadas usando-se apenas os termos estatisticamente significativos.

$$Y_{SMX} = 77,74 - 49,42X_3 - 37,70(X_3)^2 - 16,59 X_1X_2 - 16,04 X_1X_3 \quad \text{Equação (14)}$$

A superfície de resposta está apresentada na Figura 18, mantendo-se a concentração o catalisador no valor do ponto central, onde pode ser observado que a remoção do SMX foi afetada pela variável X<sub>3</sub>, pH e a concentração do catalisador praticamente não tem influência sobre a remoção do SMX.

**Figura 18.** Superfície de resposta em função das variáveis independentes na remoção de SMX.



Fonte: Autor.

Através dos resultados obtidos da remoção do CIP (Tabela 18) foram calculados os valores dos efeitos da regressão apresentados na Tabela 21. Observa-se que o termo linear concentração do catalisador, o termo linear e quadrático pH, e os termos de interação concentração do catalisador, relação estequiométrica de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e pH mostraram-se estatisticamente significativos ao nível de significância de 95% ( $p < 0,05$ ). O gráfico de Pareto (Figura 19) confirma os resultados das variáveis significativas, indicando que o uso de valores menores de pH (X3) e o uso de concentrações maiores do catalisador promove uma remoção maior de CIP.



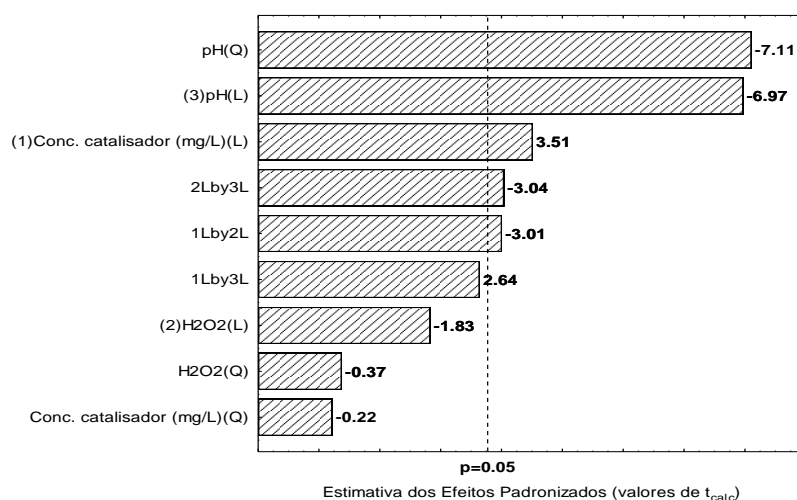
**Tabela 21.** Estimativa dos efeitos para a resposta remoção do CIP

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
<b>Média</b>	<b>82,73</b>	<b>4,12</b>	<b>20,09</b>	<b>&lt;0,001</b>
<b>(X<sub>1</sub>) [Catalisador] (mg L<sup>-1</sup>) (L)</b>	<b>17,53</b>	<b>4,99</b>	<b>3,51</b>	<b>0,025</b>
[Catalisador] (mg L <sup>-1</sup> ) (Q)	-1,09	5,00	-0,22	0,838
(X <sub>2</sub> ) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (L)	-9,17	5,01	-1,83	0,141
Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Q)	-1,90	5,06	-0,37	0,727
<b>(X<sub>3</sub>) pH (L)</b>	<b>-34,76</b>	<b>4,98</b>	<b>-6,97</b>	<b>0,002</b>
<b>pH (Q)</b>	<b>-35,33</b>	<b>4,97</b>	<b>-7,11</b>	<b>0,002</b>
<b>X<sub>1</sub>L by X<sub>2</sub>L</b>	<b>-19,60</b>	<b>6,52</b>	<b>-3,01</b>	<b>0,040</b>
X <sub>1</sub> L by X <sub>3</sub> L	17,22	6,52	2,64	0,058
<b>X<sub>2</sub>L by X<sub>3</sub>L</b>	<b>-19,83</b>	<b>6,52</b>	<b>-3,04</b>	<b>0,038</b>

Fonte: Autor.

Fatores considerados significativos ( $p < 0,05$ ) são destacados em negrito.

Como pode ser observado nos resultados da análise da variância (Tabela 22), o modelo da regressão representa bem o comportamento dos dados devido à falta de ajuste não ser estatisticamente significativa ( $p$  valor  $> 0,05$ ) e a porcentagem da variação explicada pelo modelo ser de 86,6% ( $R^2$ ).

**Figura 19 -** Diagrama de Pareto para remoção do ciprofloxacino (CIP).

Fonte: Autor.

**Tabela 22.** Análise de variância (ANOVA) para a remoção do ciprofloxacino (CIP).

Fator	Soma quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	F	p
<b>(X<sub>1</sub>) [Catalisador] (mg L<sup>-1</sup>) (L)</b>	<b>1048,45</b>	<b>1</b>	<b>1048,45</b>	<b>12,34</b>	<b>0,025</b>
[Catalisador] (mg L <sup>-1</sup> ) (Q)	4,03	1	4,03	0,05	0,838
(X <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (L)	284,79	1	284,79	3,35	0,141
Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Q)	11,94	1	11,94	0,14	0,727
<b>(X<sub>3</sub>)pH (L)</b>	<b>4131,89</b>	<b>1</b>	<b>4131,89</b>	<b>48,62</b>	<b>0,002</b>
<b>pH (Q)</b>	<b>4294,36</b>	<b>1</b>	<b>4294,36</b>	<b>50,53</b>	<b>0,002</b>
<b>X<sub>1</sub>L by X<sub>2</sub>L</b>	<b>768,27</b>	<b>1</b>	<b>768,27</b>	<b>9,04</b>	<b>0,040</b>
X <sub>1</sub> L by X <sub>3</sub> L	592,87	1	592,87	6,98	0,058
<b>X<sub>2</sub>L by X<sub>3</sub>L</b>	<b>786,39</b>	<b>1</b>	<b>786,39</b>	<b>9,25</b>	<b>0,038</b>
Falta de ajuste	1514,24	5	302,85	3,56	0,121
Erro puro	339,95	4	84,99		
Soma quadrática total	13846,19	18			

Fonte: Autor.

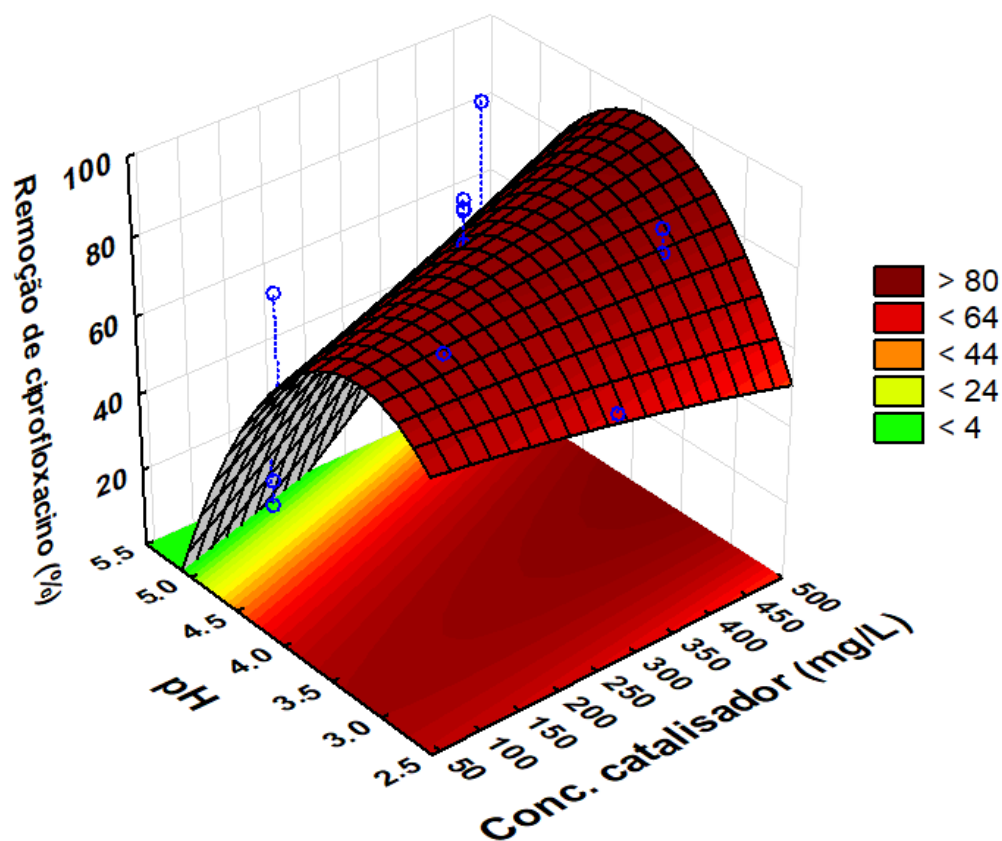
Fatores considerados significativos ( $p < 0,05$ ) são destacados em negrito.

A Equação 15 descreve a remoção do CIP prevista pelo modelo em função das variáveis codificadas, reparametrizadas usando-se apenas os termos estatisticamente significativos.

$$Y_{CIP} = 82,73 + 17,53 X_1 - 34,76 X_3 - 35,33 (X_3)^2 - 19,60 X_1 X_2 - 19,83 X_2 X_3 \quad \text{Equação (15)}$$

A superfície de resposta está apresentada na Figura 20, onde pode ser observado que a remoção do CIP em água foi afetada pela variável X<sub>1</sub>, concentração do catalisador e X<sub>3</sub>, pH.

**Figura 20.** Superfície de resposta em função das variáveis independentes na remoção da CIP.



Fonte: Autor.

Através dos resultados obtidos da remoção da TET (Tabela 18) foram calculados os valores dos efeitos da regressão apresentados na Tabela 23. Observa-se que apenas o termo quadrático (pH) mostrou-se estatisticamente significativo ao nível de significância de 95% ( $p < 0,05$ ). O gráfico de Pareto (Figura 21) confirma o resultado da variável significativa, indicando que o uso de valores menores de pH promove uma remoção maior da TET em 5 minutos de reação.

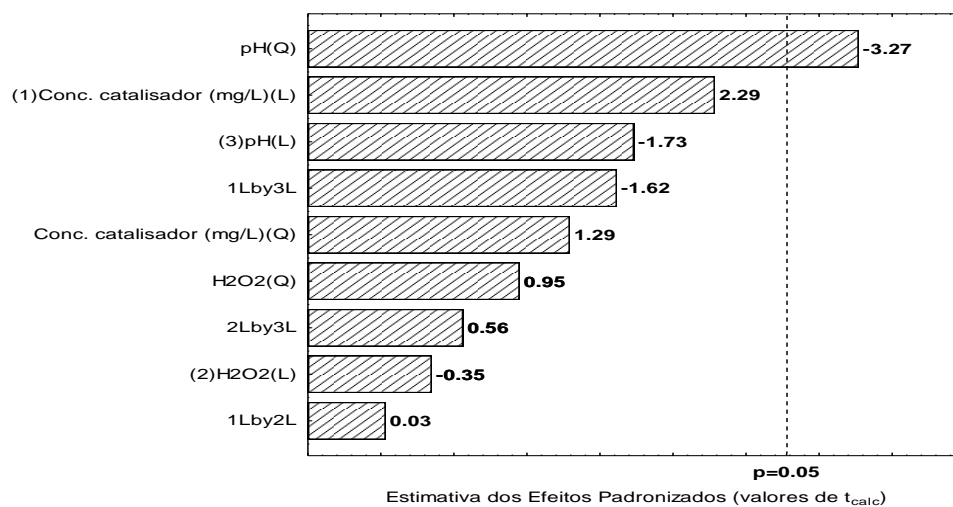
**Tabela 23.** Estimativa dos efeitos para a resposta remoção da TET

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
<b>Média</b>	<b>62,39</b>	<b>7,43</b>	<b>8,40</b>	<b>0,001</b>
(X <sub>1</sub> ) [Catalisador] (mg L <sup>-1</sup> ) (L)	20,59	9,00	2,29	0,084
[Catalisador] (mg L <sup>-1</sup> ) (Q)	11,66	9,01	1,29	0,265
(X <sub>2</sub> ) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (L)	-3,15	9,03	-0,35	0,745
Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Q)	8,68	9,13	0,95	0,396
(X <sub>3</sub> ) pH (L)	-15,58	8,99	-1,73	0,158
<b>pH (Q)</b>	<b>-29,33</b>	<b>8,97</b>	<b>-3,27</b>	<b>0,031</b>
X <sub>1</sub> L by X <sub>2</sub> L	0,39	11,76	0,03	0,975
X <sub>1</sub> L by X <sub>3</sub> L	-19,00	11,76	-1,62	0,181
X <sub>2</sub> L by X <sub>3</sub> L	6,63	11,76	0,56	0,603

Fonte: Autor.

Fatores considerados significativos ( $p < 0,05$ ) são destacados em negrito.

Como pode ser observado nos resultados da análise da variância (Tabela 24), o modelo da regressão representa bem o comportamento dos dados devido à falta de ajuste não ser estatisticamente significativa ( $p$  valor  $> 0,05$ ) e a porcentagem da variação explicada pelo modelo ser de 67,6% ( $R^2$ ).

**Figura 21** - Diagrama de Pareto para remoção da tetraciclina (TET).

Fonte: Autor.

**Tabela 24.** Análise de variância (ANOVA) para a remoção da tetraciclina (TET).

Fator	Soma quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	F	p
(X <sub>1</sub> ) [Catalisador] (mg L <sup>-1</sup> )(L)	1445,70	1	1445,70	5,23	0,084
[Catalisador] (mg L <sup>-1</sup> )(Q)	462,76	1	462,76	1,67	0,265
(X <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (L)	33,63	1	33,63	0,12	0,745
Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Q)	249,75	1	249,75	0,90	0,396
(X <sub>3</sub> )pH (L)	830,52	1	830,52	3,00	0,158
<b>pH (Q)</b>	<b>2959,46</b>	<b>1</b>	<b>2959,46</b>	<b>10,70</b>	<b>0,031</b>
X <sub>1</sub> L by X <sub>2</sub> L	0,31	1	0,31	0,00	0,975
X <sub>1</sub> L by X <sub>3</sub> L	722,03	1	722,03	2,61	0,181
X <sub>2</sub> L by X <sub>3</sub> L	87,93	1	87,93	0,32	0,603
Falta de ajuste	2424,95	5	484,99	1,75	0,303
Erro puro	1105,94	4	276,48		
Soma quadrática total	10911,40	18			

Fonte: Autor.

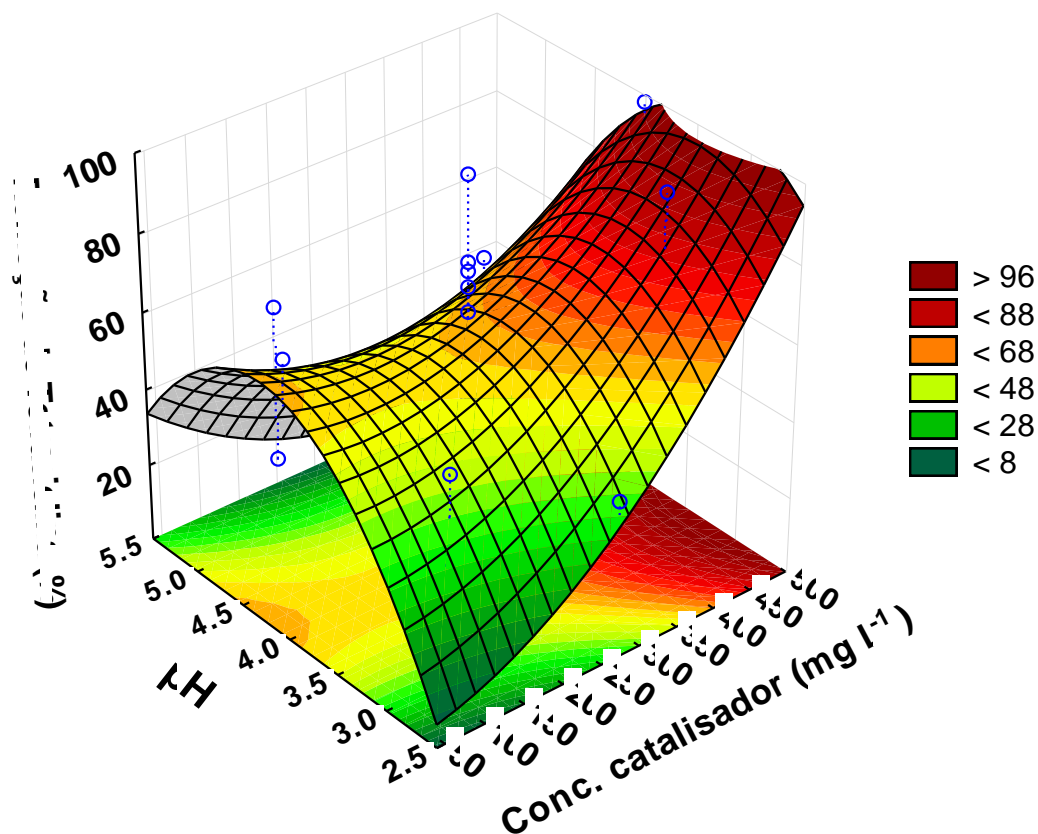
Fatores considerados significativos ( $p < 0,05$ ) são destacados em negrito

A Equação 16 descreve a remoção da TET prevista pelo modelo em função das variáveis codificadas, reparametrizadas usando-se apenas os termos estatisticamente significativos.

$$Y_{TET} = 62,39 - 29,33(X_3)^2 \quad \text{Equação (16)}$$

A superfície de resposta está apresentada na Figura 22, onde podemos observar que a remoção da TET em água foi afetada apenas pela variável X<sub>3</sub>, pH.

**Figura 22** - Superfície de resposta em função das variáveis independentes na remoção da TET.



Fonte: Autor.

A partir dos resultados encontrados das variáveis respostas (remoção dos antibióticos selecionados) em função do planejamento experimental DCCR executado, as variáveis foram otimizadas para cada antibiótico, conforme pode ser observado na Tabela 25. As variáveis otimizadas foram avaliadas, e uma condição para cada variável foi escolhida para os experimentos de validação em triplicata. Nos resultados preliminares pode ser observado que a quantidade intermediária do catalisador já consegue degradar os três antibióticos estudados em uma mesma solução, e que a relação estequiométrica de  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$  avaliada não foi significativa ( $p > 0,05$ ) nos experimentos realizados. Já o efeito do pH foi significativo ( $p < 0,05$ ) na remoção dos três antibióticos.

**Tabela 25.** Variáveis otimizadas para cada antibiótico combinados na mesma solução.

Variável	SMX	CIP	TET
	30min	20 min	5 min
[Catalisador] (mg L <sup>-1</sup> )	131,38*	277,01	152,46
Relação estequiométrica de Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,62*	1,16*	1,08*
pH	3,44	3,48	4,03

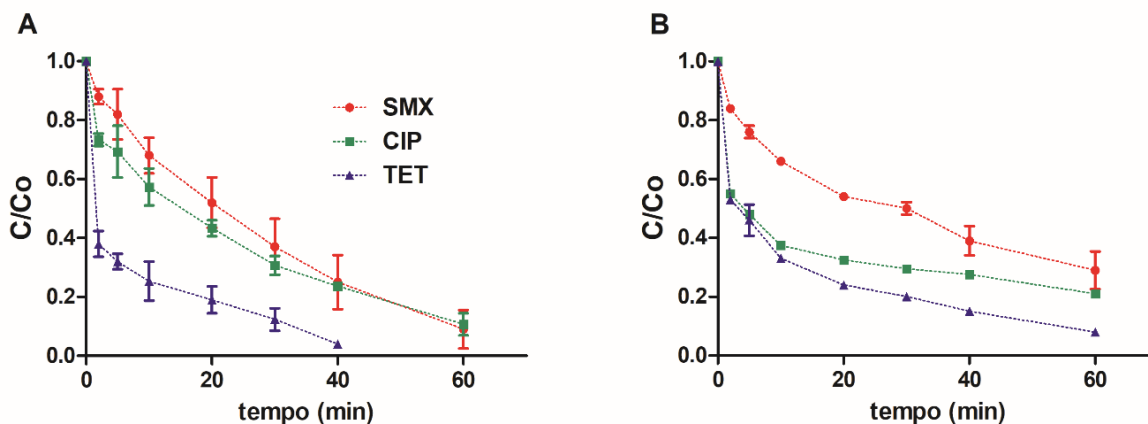
Fonte: Autor.

\*Variável independente estatisticamente não significativa no intervalo avaliado.

### 5.5 DEGRADAÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS COM AS VARIÁVEIS OTIMIZADAS

Além de possibilitar a execução de um número menor de experimentos, uma das principais vantagens do uso da ferramenta de planejamento e otimização de experimentos (DoE) é permitir conhecer os efeitos das variáveis independentes sobre as variáveis respostas estudadas. Nesse estudo foi investigada a influência das variáveis concentração do catalisador, relação estequiométrica Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH sobre a remoção dos antibióticos SMX, CIP e TET. A partir dos valores otimizados das variáveis independentes estudadas no planejamento DCCR (Tabela 17), uma condição para cada variável foi selecionada. A concentração intermediária do catalisador selecionada foi de 277, 01 mg. L<sup>-1</sup>, pois foi possível degradar os três antibióticos estudados. A relação estequiométrica de Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não foi significativa ( $p > 0,05$ ) nos experimentos realizados, assim o menor valor de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi selecionado (65,37 mg L<sup>-1</sup>). O efeito do pH foi significativo ( $p < 0,05$ ) na remoção dos três antibióticos, mas como os valores são próximos, e o menor valor de pH (pH = 3,44) foi eficiente para remoção dos três antibióticos, o pH 3,44 foi selecionado para os experimentos seguintes. Os experimentos de fotodegradação dos três antibióticos combinados na mesma solução foram realizados em triplicata em água ultrapura e água residual de ETE, utilizando as variáveis otimizadas conforme a metodologia dos ensaios de fotodegradação. O resultado dos experimentos otimizados de fotodegradação pode ser observado na Figura 23.

**Figura 23.** Fotodegradação dos antibióticos SMX, CIP e TET em (A) água ultrapura (B) água residual de ETE (efluente) utilizando as condições otimizadas ( $[\text{antibióticos}] = 200 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $[\text{catalisador}] = 277,01 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 65,37 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 3,4).



Fonte: Autor.

Após o ensaio em água ultrapura foi possível observar uma remoção de 89,8% para SMX e CIP e <LD para o TET em 60 minutos (Figura 23(A)). A concentração de TET durante a degradação foi possível detectar até 30 minutos de reação, sendo observado 88% de remoção. Os resultados encontrados corroboraram com os encontrados nos ensaios preliminares realizados no início desse estudo. Uma redução de 10% no percentual de remoção dos antibióticos CIP e SMX pode estar associada a redução na concentração do catalisador, uma vez que nos ensaios preliminares foi de  $500 \text{ mg. L}^{-1}$ , e nos ensaios de validação a concentração foi reduzida para  $270 \text{ mg. L}^{-1}$ . Os resultados do planejamento experimental DCCR já haviam indicado que a remoção dos antibióticos CIP e SMX é afetada pela variável concentração do catalisador.

No experimento com efluente também foi possível observar a remoção dos antibióticos com 71, 79% e <LD de remoção para o SMX, CIP e TET em 60 minutos, respectivamente (Figura 23(B)). Esse resultado indica que não foi observado um efeito matriz considerável nos resultados de degradação dos antibióticos quando comparados aos resultados do experimento em água ultrapura, o que demonstra a eficiência do catalisador na degradação dos antibióticos em efluente. Comparando os percentuais de remoção dos antibióticos em cada matriz em 30 e 60 minutos, podemos observar 63 e 50% de remoção do SMX em 30 minutos e 89 e 71% remoção em 60 min em água ultrapura e efluente, respectivamente. Na avaliação para o CIP, em 30 minutos, 69 e 71% de remoção e 83 e 79% de remoção para 60 min em água ultrapura e água real, respectivamente. Já na avaliação para



a TET em 30 minutos, 88 e 80% de remoção em água ultrapura e 80% em água real; e <LQ para ambas as matrizes em 60 min.

Nos resultados de comparação dos percentuais de remoção/eficiência do tratamento em matrizes diferentes, pode ser observado que principalmente para o antibiótico CIP a diferença entre as matrizes é mínima (~11%), mas de uma forma geral, o tratamento com o resíduo de mineração apresentou um elevado percentual de degradação, tanto em água ultrapura (89,8%), como também em uma matriz complexa: efluente secundário tratado por lodo ativado (79%). Em outro estudo foi observado uma degradação fotocatalítica heterogênea do CIP melhor em água de torneira em comparação a água ultrapura, estando relacionado ao fato da matéria orgânica presente na matriz água de torneira ser capaz de produzir espécies oxidantes que podem favorecer a degradação da molécula do CIP (DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2019a). O efeito matriz também foi estudado na degradação do antibiótico SMX pelo sistema catalítico formado com o mineral natural magnetita na presença do agente oxidante  $H_2O_2$  em quatro matrizes diferentes (MUNOZ et al., 2018). O resultado alcançado conforme a constante de velocidade de oxidação do SMX em cada matriz foi 1,58; 1,02; 0,86 e 0,34, respectivamente para água deionizada, água superficial, efluente de estação de tratamento municipal, e efluente hospitalar. Como não houve nenhum sinal de desativação do catalisador pela composição das matrizes (Fe lixiviado  $<0,45 \text{ mg.L}^{-1}$  e carbonatos depositados  $<0,01 \text{ \% wt}$ ), o efeito negativo na degradação do SMX nas matrizes reais pode estar relacionadas ao sequestros dos radicais  $HO^\bullet$  por substâncias presentes nas matrizes aquosas, como espécies inorgânicas, por exemplo carbonatos prejudicando o processo Fenton, devido ao sequestro do  $HO^\bullet$  (PETALA et al., 2021). Na comparação da degradação do SMX em água ultrapura e em efluente biológico de uma estação de tratamento pelo processo fotocatalítico heterogêneo foi observada uma redução de 54% na degradação do antibiótico na matriz efluente, sugerindo também que a inibição ocorreu devido a presença da matéria orgânica e constituintes inorgânicos (espécies carbonatos, fosfatos,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ , e outras) que sequestraram o radical  $^\bullet OH$  gerado no processo fotocatalítico, e desta forma prejudicou a degradação do SMX (CARBONARO; SUGIHARA; STRATHMANN, 2013).

Avaliando a degradação do antibiótico TET nas diferentes matrizes não foi observado que o uso de uma matriz complexa (efluente secundário tratado) afetou o processo fotocatalítico utilizado no presente trabalho. Já que o percentual de degradação se manteve abaixo do limite de detecção (<LD) em ambas matrizes estudadas. Um comportamento semelhante foi observado no estudo de degradação do antibiótico TET pelo sistema

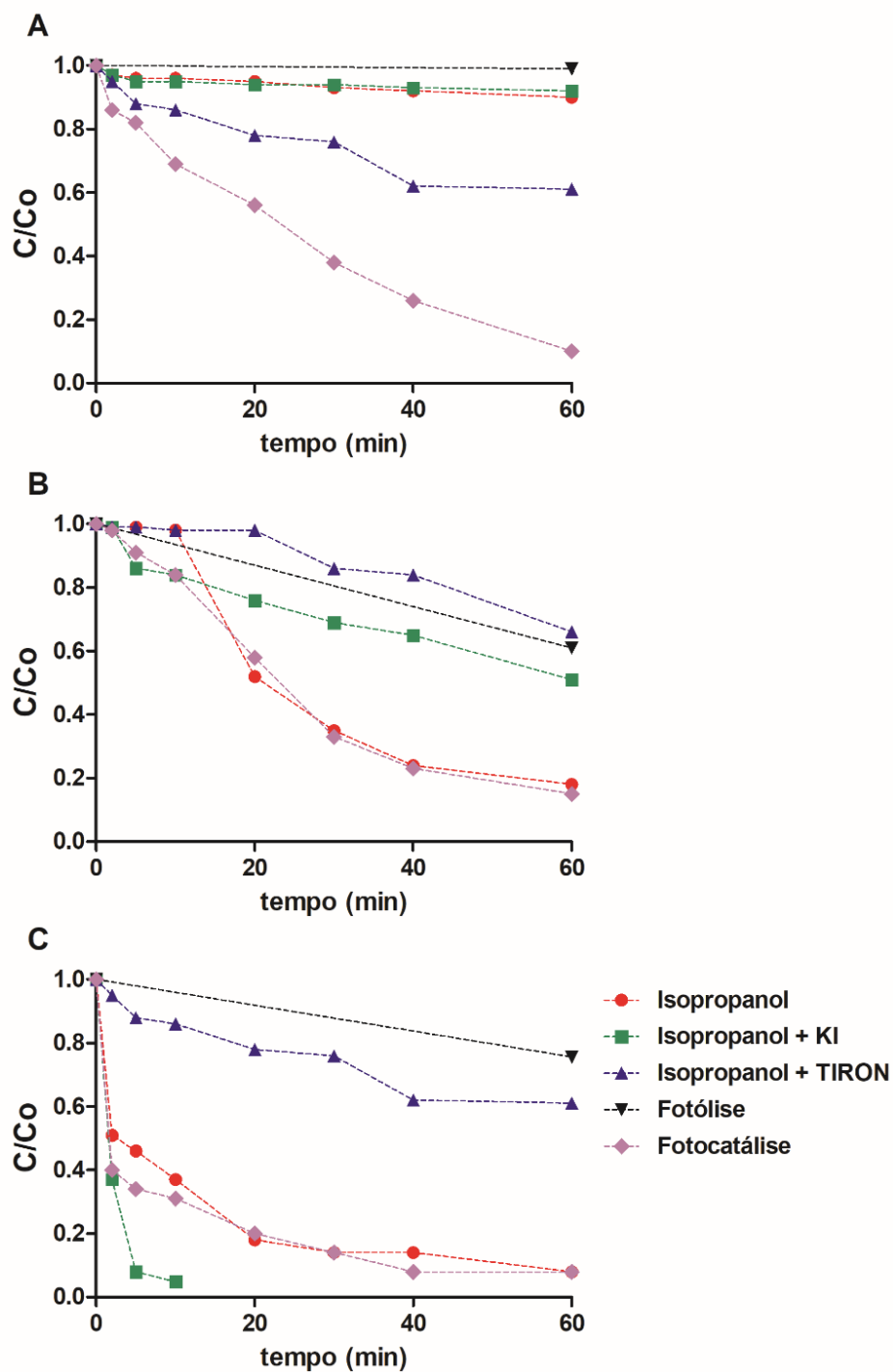
magnetita/persulfato em água ultrapura e em efluente secundário em que a eficiência de remoção em água ultrapura (96,0%) foi próxima ao percentual de degradação na matriz efluente (88,3%), ambos em 60 minutos de reação. A diferença de 10% no percentual de degradação pode estar relacionado à presença de matéria orgânica e inorgânica na matriz efluente, competindo com a molécula de TET pelos radicais hidroxilas gerados pelo sistema Fenton heterogêneo utilizado no tratamento, e essa competição pode reduzir a eficiência de remoção da TET na matriz real (LEE et al., 2021; MUNOZ et al., 2017b).

Comparando a degradação dos três antibióticos estudados em água ultrapura e em efluente, o SMX foi o que apresentou a maior redução do percentual de degradação em água real. Esse comportamento está relacionado à presença de sais, principalmente os carbonatos que sequestram o radical  $\text{HO}^\bullet$  produzido, reduzindo assim o percentual de degradação do SMX em efluente (MUNOZ et al., 2018). Esse fato também indica que o antibiótico SMX é o antibiótico mais dependente do radical  $^\bullet\text{OH}$  no processo de degradação (PETALA et al., 2021), portanto, quando o radical  $^\bullet\text{OH}$  é reduzido/sequestrado do meio reacional, a degradação do SMX é a mais afetada, entre os antibióticos estudados.

## 5.6 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES REATIVAS

A Figura 24 apresenta os resultados de remoção dos antibióticos SMX, CIP e TET na presença dos sequestrantes durante o processo fotocatalítico. O antibiótico SMX com adição do isopropanol a remoção foi inibida em 69%, indicando a importância da participação do radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) na remoção do SMX (Figura 24(A)). Com adição de isopropanol + KI os resultados de remoção foram semelhantes ao com adição de isopropanol, indicando que os radicais  $\text{O}_2^{\bullet-}$  não participam da degradação do SMX. Quando o Tiron + isopropanol foram adicionados à reação a remoção do SMX foi inibida em 25%, indicando que as espécies  $e^-$ ,  $h^+$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  também podem estar envolvidas, em menor proporção do que  $^\bullet\text{OH}$ , na remoção do antibiótico SMX.

**Figura 24.** Determinação das espécies reativas. (A) SMX; (B) CIP; (C) TET. [Isopropanol] =  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ; [KI] =  $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ ; [Tiron] =  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . ([antibióticos] =  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ; [catalisador] =  $277,01 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 65,37 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 3,4.



Fonte: Autor.

Na avaliação das espécies reativas envolvidas na degradação do antibiótico SMX pelo sistema fotocatalítico BiOCl/irradiação solar, sequestrantes como os reagentes álcool terbutil (TBA) ( $0,13 \text{ mol. L}^{-1}$ ) e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) foram utilizados, e também foi observado que os radicais  $\cdot\text{OH}$  e elétrons foram as principais espécies reativas envolvidas na degradação do antibiótico SMX (PETALA et al., 2021).

O TBA é capaz de reagir com os radicais  $\cdot\text{OH}$ , enquanto os elétrons foto-gerados são consumidos pelo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (TJU et al., 2017). A adição dos sequestrantes benzoquinona, EDTA-2Na e isopropanol em uma experimento de fotodegradação heterogênea do SMX para avaliar as espécies reativas radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), lacunas  $\text{h}^+$  e radical  $\cdot\text{OH}$ , respectivamente, verificou que a eficiência de degradação do SMX foi fortemente inibida com a adição do sequestrante benzoquinona, indicando que a espécie  $\text{O}_2^{\cdot-}$  foi a principal espécie reativa envolvida na degradação do SMX (DE MATOS RODRIGUES et al., 2019). O sequestrante benzoquinona também foi utilizado juntamente com outros sequestrantes (TBA,  $\text{NaN}_3$  (azida de sódio), oxalato de amônio) na avaliação da degradação do antibiótico SMX em um experimento de fotocatalise heterogênea, sendo observado inibição da degradação quando foi adicionado a  $\text{NaN}_3$  e o TBA, indicando que as espécies reativas que mais contribuíram na degradação do SMX foi o oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ), seguido do radical  $\cdot\text{OH}$ , respectivamente (GUO et al., 2020).

Na avaliação do antibiótico CIP podemos observar que a adição do isopropanol não afetou a remoção do antibiótico CIP, indicando que o radical  $\cdot\text{OH}$  não é a principal espécie envolvida na remoção do CIP (Figura 18(B)). Com a adição do isopropanol + KI houve uma perda de eficiência de 34% de remoção da CIP (Figura 24(B)), indicando uma participação de espécies reativas como  $\text{e}^-$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  na remoção do CIP. Na adição do Tiron + isopropanol a remoção do CIP foi inibida em 49%, indicando a participação da lacuna  $\text{h}^+$  na degradação. A CIP pode ser degradada pela lacuna  $\text{h}^+$  e principalmente pela espécie  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . Na avaliação das espécies ativas envolvidas na degradação da CIP pelo sistema fotocatalítico  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{O}_4$  também foi observado que a espécie  $\text{O}_2^{\cdot-}$  é a principal espécie ativa envolvida na degradação da CIP (DAS et al., 2020). A degradação da CIP foi fortemente inibida (70%) após a adição do sequestrante *p* – benzoquinona (sequestrante da espécie  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ). A adição do sequestrante TBA (sequestrante de radicais  $\cdot\text{OH}$ ) também foi avaliada, demonstrando uma inibição da degradação de 50%, mostrando que os radicais  $\cdot\text{OH}$  também participam da degradação da CIP, mas de forma majoritária, a CIP é degradada pela espécie  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , já que foi observado uma perda de eficiência 20% maior na adição da benzoquinona

quando comparada à adição do TBA (DAS et al., 2020). A contribuição da lacuna  $h^+$  na degradação da CIP também foi observada no estudo de degradação fotocatalítica de vários contaminantes, incluindo o antibiótico CIP pelo catalisador BiOCl (SENASU et al., 2020). No estudo foram adicionados vários sequestrantes (t – butanol, EDTA,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $N_3Na$  e KI), sendo que a maior inibição da degradação do CIP foi observada com a adição do sequestrante EDTA e  $K_2Cr_2O_7$ , sequestrante de lacunas  $h^+$  (SENASU et al., 2020).

Avaliando o antibiótico TET observamos que a espécie reativa  $\bullet OH$  e as lacunas  $h^+$  não estão envolvidas na sua remoção, uma vez que a adição do isopropanol e isopropanol + KI não afetou a remoção da TET (Figura 24(C)). Já com a adição Tiron + isopropanol, a TET foi inibida em 52%, demonstrando a importância da participação da espécie  $O_2^{\bullet -}$  na sua remoção (Figura 24(C)). As espécies reativas como  $e^-$  e  $H_2O_2$  também podem estar contribuindo na remoção do antibiótico. No estudo de degradação da TET pelo sistema fotocatalítico  $Ag_2WO_4/g-C_3N_4$ , os sequestrantes vitamina C, EDTA e isopropanol (2-propanol) foram utilizados na determinação das espécies reativas  $O_2^{\bullet -}$ ,  $h^+$  e  $\bullet OH$ , respectivamente (SHI et al., 2019). Os autores observaram mais de 90% de inibição da degradação com a adição da vitamina C, indicando ação prioritária do radical superóxido como principal espécie reativa envolvida na degradação da TET (SHI et al., 2019). A partir da degradação da TET por um processo fotocatalítico, um experimento de captura de espécies reativas  $h^+$ ,  $O_2^{\bullet -}$  e  $\bullet OH$ , utilizando os sequestrantes EDTA, benzoquinona e TBA, respectivamente foi realizado. A adição do TBA não afetou a degradação da TET, a presença da benzoquinona inibiu <40% a degradação da TET, e a adição do EDTA foi ainda mais eficiente na inibição da degradação da TET (43,6%). Os resultados apresentados mostraram que as espécies  $O_2^{\bullet -}$  e  $h^+$  participam da degradação da TET, mas que o radical  $h^+$  é a principal espécie envolvida na degradação da TET (HU et al., 2019b).

No estudo de degradação da TET pelo sistema  $CuO - BiVO_4 + Vis + PMS$ , as principais espécies ativas na degradação do antibiótico foram os radicais  $\bullet OH$  e lacunas  $h^+$  (CHEN et al., 2021a). Com a adição do sequestrante de lacuna  $h^+$ , uma redução de 30% da TET foi observada, enquanto que a introdução do sequestrante TBA levou à uma inibição maior (50%) da degradação da TET, confirmando a presença principal do radical  $\bullet OH$  na eficiência da degradação da TET (CHEN et al., 2021a).

## 5.7 DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DA TRANSFORMAÇÃO (PTs)

Os PTs identificados preliminarmente por LC-QTOF-MS foram formados a partir do tratamento com a melhor condição de degradação da mistura dos antibióticos do presente estudo. A estratégia de pesquisa utilizada no estudo é baseada no uso de um banco de dados criado especificamente a partir de PTs já publicados em estudos anteriores na literatura atual. Esta estratégia, empregando uma triagem de PTs suspeitos foi aplicada com sucesso em estudos anteriores (CUERVO LUMBAQUE et al., 2018; DELLA-FLORA et al., 2020), possibilitando uma pesquisa guiada (sem padrão analítico) para um número maior de potenciais PTs. O banco de dados construído para esse objetivo teve 80 PTs, da seguinte forma, 29 PTs para o TET, 25 para o SMX e 26 PTs para o CIP. No presente estudo, 12 PTs foram identificados provisoriamente para os 3 antibióticos.

Em relação ao CIP, 4 PTs foram identificados: PT 348, PT 330, PT 306 e PT 263 (Figura 25). O PT 348 e o PT 263 também foram identificados por Gomes Júnior et al., (2018) como intermediários gerados durante o processo foto-Fenton usando diferentes fontes de espécies de ferro e razão molar ferro/ ligante orgânico em duas condições diferentes de pH: 2,5 e 6,5. Como indicado por esse autor, em geral, a mudança mais importante na estrutura do CIP ocorreu no anel da piperazina para os PTs identificados no presente estudo. Além disso, o PT 348 do CIP é gerado pela hidroxilação do CIP, com a adição de um hidroxil no anel piperazina (a posição exata da hidroxilação não está clara na observação do perfil de fragmentação). Este PTs foi produzido durante a degradação do CIP pelos sistemas UVA/LED e UVA/LED/TiO<sub>2</sub> (LI; HU, 2018). Contudo, Li e Hu (2018) identificaram dois produtos monohidroxil com razão massa/carga (m/c 348) em seu estudo, diferente do nosso estudo em que somente um PT com m/c 348,1361 (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foi identificado. Em nosso estudo, esse PT foi o intermediário mais abundante produzido durante o tratamento, com um valor máximo em 30 minutos de tratamento e com uma degradação progressiva até o final do experimento (Figura 26), como observado com os outros PTs.

O PT 306 do CIP (m/c 306, 1246, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) também foi identificado por Li e Hu (2018) durante a fotocatalise heterogênea com UVA/LED/TiO<sub>2</sub> do CIP. De acordo com os autores, a desalquilação do anel piperazina foi favorecida pela presença da matéria orgânica natural. Eles indicaram o PT 306 do CIP como um PT precursor do PT 263 do CIP. Adicionalmente, o PT 263 do CIP (m/c 263,0825, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi identificado como um PT comum gerado com a degradação do CIP pelos diferentes tratamentos por POAs (AN et

al., 2010), como: Fenton (KUGELMANN et al., 2011), foto-Fenton (GOMES JÚNIOR et al., 2018) e fotocatalise heterogênea (SALMA et al., 2016).

O PT 330 (m/c 330, 1452,  $C_{17}H_{20}N_3O_4$ ) gerado pela defluoretação do CIP também foi observado no presente estudo. Esse composto também foi detectado em outros estudos (CHEN et al., 2017b; SERNA-GALVIS; CÁCERES-PEÑA; TORRES-PALMA, 2020; YU et al., 2021). Ele é gerado pelo ataque do radical hidroxil no carbono 6 da estrutura química do CIP, que por sua vez, elimina a ligação do flúor.

Um total de seis PTs foram identificados na degradação do SMX: PT 268, PT 270, PT 271, PT 272, PT 99, e PT 288) (Figure 25). O PT 268 demonstrou uma massa exata de 268,0383 Da ( $C_{10}H_{10}N_3O_4S$  e RDB = 7,5), indicando que ele foi provavelmente gerado por uma reação de hidroxilação, devido ao aumento de um oxigênio em relação à molécula inicial, acompanhado por uma abstração do hidrogênio com a formação de uma dupla ligação, pois observa-se um aumento de uma unidade no valor do seu RDB em relação ao antibiótico original.

O PT 270 (m/c 270,0543,  $C_{10}H_{12}N_3O_4S$ ) foi previamente identificado por Yang et al., (2017), como um intermediário gerado pela hidroxilação de uma parte da anilina. Conseqüentemente, os autores consideram que a reação deve acontecer na posição orto ou para da anilina, justificando a possibilidade de mais de uma posição para o hidroxil na estrutura do PT e também a possibilidade de observar isômeros constitucionais (essa observação não ocorreu no presente estudo). Além disso, Ao et al., (2018) observou a formação deste PT no experimento onde uma pressão média da lâmpada UV (MPUV) permitiu contribuir para a degradação da SMX em diferentes PTs.

Trovó et al., (2009) avaliaram o processo foto-Fenton solar na degradação da SMX, o PT 271 da SMX (m/c 271,0383,  $C_{10}H_{11}N_2O_5S$ ) foi formado por uma oxidação sequencial do PT 270 do SMX com a substituição do grupo amino por um grupo hidroxil no anel benzênico. O perfil de fragmentação está de acordo com o proposto por outros autores em que a fragmentação em m/c 156 não foi observada, portanto indicando que o ataque do radical hidroxil ocorre no anel da anilina.

Por sua vez, o PT 272 (m/c 272,0697,  $C_{10}H_{14}N_3O_4S$ ) foi pela primeira vez proposto por Trovó et al., (2009) como um PT produzido na fotodegradação do SMX pela adição do radical hidroxil ao anel isoxazol. Depois, a ocorrência deste PT foi também reportada por Yang et al., (2017) e Ao et al., (2018) em outro processo de tratamento.

O PT (m/c 99,0554,  $C_4H_7N_2O$ ) foi gerado pela hidrólise da ligação sulfonamida. Esse composto foi anteriormente observado em alguns estudos relatados para o processo foto-Fenton e fotólise em diferentes matrizes aquosas (TROVÓ et al., 2009), e processos UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (YANG et al., 2017).

Além disso, o PT 288 (m/c 288,0652,  $C_{10}H_{14}N_3O_5S$ ) foi anteriormente identificado por Trovó et al., (2009) e Yang et al., (2017). Esse composto foi gerado quando o SMX sofre uma dihidroxilação no anel isoxazol. Adicionalmente, o perfil de fragmentação (bbCID) indicou a presença de fragmentos com m/c 156,0111 que foi associado com a sulfonamida ( $C_6H_6NO_2S$ ).

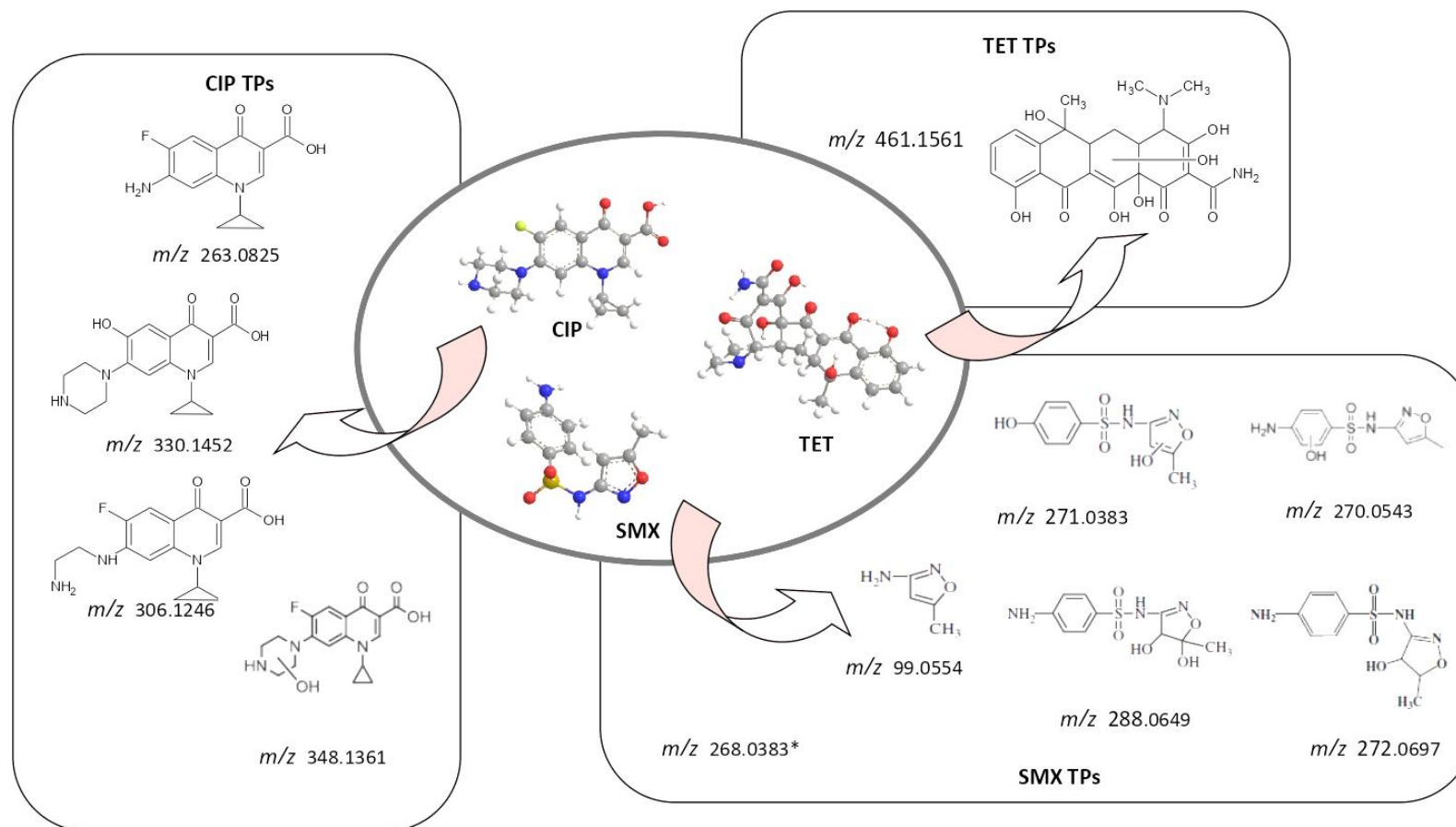
Como está apresentado na Figura 26 (B), os PTs do SMX apresentaram um valor máximo de ocorrência em 60 minutos, e o PT 270 é o composto formado em maior proporção no meio reacional. Após os 60 minutos de tratamento, os PTs do SMX são degradados até o final do experimento, indicando que nove dos PTs identificados são recalcitrantes nas condições testadas no experimento.

Em relação à TET, dois isômeros constitucionais com a fórmula  $C_{22}H_{25}N_2O_9$  (m/c 461,1555) foram formados durante o processo de tratamento, especialmente durante o intervalo de 20 – 30 minutos do tratamento (Figura 26). Esses PTs apresentaram a mesma composição elementar para fórmula, a mesma massa calculada e o mesmo padrão de fragmentação, mas em dois diferentes tempos de retenção (o primeiro em 4,9 minutos e o segundo em 5,5 minutos). Yang et al., (2021) propõe o uso de um novo catalisador com heterojunção ( $Ce_4O_7$  modificado com  $Bi_4MoO_9$ ) na avaliação do processo foto-Fenton modificado na degradação da TET. O autor indicou que a TET pode ser transformada no PT 461 (primeiro passo no caminho 1) por meio da cicloadição do radical hidroxil no C11a-C12 na dupla ligação. Contudo, como os perfis de fragmentação foram exatamente os mesmos e a presença de somente dois fragmentos de íons foram observados, no presente estudo não foi possível verificar e/ou atribuir um ponto exato da hidroxilação em ambos os compostos identificados.



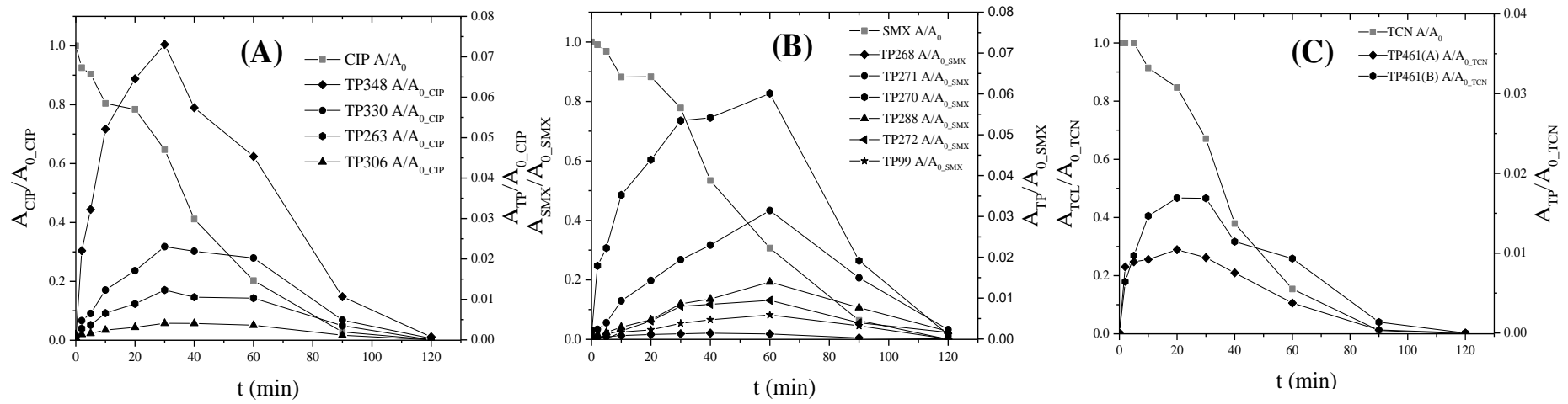
**Figura 25.** Antibióticos degradados e seus principais produtos da transformação gerados na melhor condição de tratamento avaliada.

\*Estrutura química não foi fornecida.



Fonte: Autor.

**Figura 26.** Perfil temporal dos produtos da transformação na melhor condição do tratamento avaliada para os PTs do CIP (A); PTs do SMX (B) e PTs do TET (C).



Fonte: Autor.

## 6 CONCLUSÃO

Com o estudo de revisão da literatura foi observado elevados percentuais de degradação dos antibióticos CIP, SMX e TET no sistema aquoso com o uso do sistema fotocatalítico heterogêneo. O catalisador mais utilizado foi o  $\text{TiO}_2$  associado a um outro material, como por exemplo,  $\text{TiO}_2\text{-BiOCl}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{FeNi}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ , Ag e Cu,  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ . Essa modificação no material na formação do catalisador é frequentemente empregada a fim de aumentar a eficiência fotocatalítica do material em relação ao semicondutor puro. Algumas estratégias, como a dopagem de íons não metálicos, construção composta ou formação de compósitos, aumento da área de superfície através da construção de estruturas mesoporos e/ou nanoestruturas foram capazes de aumentar a eficiência fotocatalítica dos catalisadores na degradação dos antibióticos CIP, SMX e TET em matrizes aquosas. Na avaliação do efeito do pH na degradação dos antibióticos podemos observar nos artigos selecionados a melhor faixa de pH para degradação da TET (7,0 – 9,0); CIP (3,0 – 5,0), e SMX (5,6 – 7,5), sendo que o pH é um dos parâmetros que mais influenciam na eficiência da remoção dos antibióticos em meio aquático, afetando a capacidade de adsorção, o potencial de oxidação da ligação, como também a distribuição da carga na superfície do catalisador, e conseqüentemente a degradação do antibiótico. Na avaliação do efeito matriz, podemos observar que a maioria dos trabalhos utilizaram água destilada na avaliação da degradação dos antibióticos, não sendo essa a realidade encontrada no ambiente. Apesar da importância da avaliação do efeito matriz nos estudos de degradação dos antibióticos por processos fotocatalíticos, ainda são poucos os estudos relacionados a esse parâmetro, sendo observado que dos 52 artigos selecionados, apenas 3 artigos realizaram esse tipo de avaliação. Quanto aos produtos da transformação, a principal via de degradação observada para o CIP foi a substituição nucleofílica, seguida da oxidação do anel piperazina, para a TET ocorre principalmente pelo ataque à dupla ligação por radicais hidroxila, e reações de oxidação e desmetilação com ataques de espécies oxidativas aos grupos mais vulneráveis da TET (dupla ligação, grupo amina e fenólico), e o SMX ocorre com as reações de oxidação, substituição e quebra da dupla ligação do anel isoxazol. Na pesquisa de artigos realizada, apenas um percentual de 12 % dos artigos selecionados realizou a avaliação do possível mecanismo de reação envolvido na degradação dos antibióticos CIP, TET e SMX, e seus PTs.

A partir dos resultados do estudo é possível concluir que o resíduo de mineração apresentou eficiência catalítica na remoção dos antibióticos CIP, SMX e TET pelo processo

fotocatalítico heterogêneo, tanto na matriz água ultrapura como também na matriz efluente, revelando ser uma alternativa de baixo custo, sem a necessidade de pré-tratamento do catalisador, alcançando eficiência na degradação fotocatalítica de antibióticos em meio aquoso. Elevado percentual de ferro (69,97%) foi demonstrado na análise elementar EDX e a predominância da espécie  $\text{Fe}^{+2}$  foi caracterizada pela análise XPS. Entre os valores de pH avaliados (3,0, 5,0 e 6,0) foi observado melhores resultados de degradação dos antibióticos quando foi utilizado o  $\text{pH} = 3,0$ , confirmando a predominância das reações de Fenton e/ou foto-Fenton, em que o pH do meio reacional é fundamental nas reações, afetando consequentemente a velocidade de degradação. Picos característicos de diversos minerais foram caracterizados na análise de DRX, como já esperado para a análise de um resíduo de mineração, principalmente quando a origem do resíduo é desconhecida. A caracterização a partir da análise BET permitiu identificar que o material utilizado é não poroso, com uma baixa área superficial, não afetando a eficiência catalítica do material na degradação dos antibióticos CIP, SMX e TET no processo oxidativo utilizado.

Nos resultados de comparação dos percentuais de remoção/eficiência do tratamento nas matrizes água ultrapura e efluente foi observado uma redução de 11 e 19% no percentual de degradação dos antibióticos CIP e SMX, respectivamente, quando a matriz efluente foi utilizada, e para a TET degradações abaixo da <LD foi mantido quando foi utilizado efluente real, indicando que não foi observado um efeito matriz considerável nos resultados de degradação dos antibióticos, demonstrando eficiência do resíduo na degradação dos antibióticos também em uma matriz complexa. Com a adição dos sequestrantes de radicais juntamente com a avaliação do percentual de remoção dos antibióticos, podemos observar as principais espécies reativas envolvidas no processo fotocatalítico de remoção de cada antibiótico:  $\text{OH}^\bullet$  para o SMX;  $\text{O}_2^\bullet^-$  e  $h^+$  para o CIP, e  $\text{O}_2^\bullet^-$  para o TET. No total, 12 PTs dos antibióticos avaliados foram identificados por LC-QTOF/MS utilizando um banco de dados construído com 80 PTs. Hidroxilações (simples e múltiplas), desalquilação, desfluoração e hidrólise da ligação sulfonamida foram as reações mais frequentes que ocorreram durante a melhor condição do tratamento para o maior percentual de remoção dos antibióticos.

## REFERÊNCIAS

- AL-ABED, S. R. et al. Arsenic release from iron rich mineral processing waste: Influence of pH and redox potential. **Chemosphere**, v. 66, n. 4, p. 775–782, jan. 2007.
- ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 46–51, mar. 2015.
- ALBINI, A.; MONTI, S. Photophysics and photochemistry of fluoroquinolones. **Chemical Society Reviews**, v. 32, n. 4, p. 238, 2003.
- AMY PRUDEN, \* et al. **Antibiotic Resistance Genes as Emerging Contaminants: Studies in Northern Colorado**†. research-article. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es060413l>. Acesso em: 2 mar. 2020.
- AN, T. et al. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 3–4, p. 288–294, fev. 2010.
- ANTOÑANZAS, F.; GOOSSENS, H. The economics of antibiotic resistance: a claim for personalised treatments. **The European Journal of Health Economics**, v. 20, n. 4, p. 483–485, jun. 2019.
- ANTONELLI, G. et al. Strategies to Tackle Antimicrobial Resistance: The Example of *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 9, p. 4943, 6 maio 2021.
- APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. New York: 22<sup>nd</sup> ed., 2012.
- ASHFAQ, M. et al. Occurrence and ecological risk assessment of fluoroquinolone antibiotics in hospital waste of Lahore, Pakistan. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 42, p. 16–22, 1 mar. 2016.
- ASHIQ, A. et al. Municipal solid waste biochar-bentonite composite for the removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous media. **Journal of Environmental Management**, v. 236, p. 428–435, abr. 2019.
- AYALA-DURÁN, S. C.; HAMMER, P.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Surface composition and catalytic activity of an iron mining residue for simultaneous degradation of sulfonamide antibiotics. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 2, p. 1710–1720, jan. 2020.
- AYDIN, S. et al. Antibiotics in hospital effluents: occurrence, contribution to urban wastewater, removal in a wastewater treatment plant, and environmental risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 1, p. 544–558, 1 jan. 2019.

BAPTISTUCCI, C. B. **Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processo oxidativo avançado baseado em ozônio.** text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 2 mar. 2012.

BAUTISTA, P. et al. Highly stable Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for catalytic wet peroxide oxidation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 86, n. 4, p. 497–504, abr. 2011.

BEEKMANN, S. E. et al. Antimicrobial resistance in *Streptococcus pneumoniae*, *Haemophilus influenzae*, *Moraxella catarrhalis* and group A  $\beta$ -haemolytic streptococci in 2002–2003. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 25, n. 2, p. 148–156, fev. 2005.

BIANCULLO, F. et al. Heterogeneous photocatalysis using UVA-LEDs for the removal of antibiotics and antibiotic resistant bacteria from urban wastewater treatment plant effluents. **Chemical Engineering Journal**, v. 367, p. 304–313, jul. 2019.

BLASIOLI, S. et al. Removal of sulfamethoxazole sulfonamide antibiotic from water by high silica zeolites: A study of the involved host–guest interactions by a combined structural, spectroscopic, and computational approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 419, p. 148–159, abr. 2014.

BOJER, C. et al. Mesoporous ZnO/Au nanoparticle composites with enhanced photocatalytic activity. **Polymer**, v. 128, p. 65–70, out. 2017.

BORDNER, R.; WINTER, J. A.; SCARPINO, P. **Microbiological methods for monitoring the environment: water and wastes.** [s.l.] Environmental Protection Agency, Office of Research and Development ..., 1978. v. 600

BOXALL, A. B. A. et al. Peer Reviewed: When Synthetic Chemicals Degrade in the Environment. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 19, p. 368A-375A, 1 out. 2004.

BOY-ROURA, M. et al. Towards the understanding of antibiotic occurrence and transport in groundwater: Findings from the Baix Fluvià alluvial aquifer (NE Catalonia, Spain). **Science of The Total Environment**, v. 612, p. 1387–1406, jan. 2018.

BREZINA, E. et al. Investigation and risk evaluation of the occurrence of carbamazepine, oxcarbazepine, their human metabolites and transformation products in the urban water cycle. **Environmental Pollution**, v. 225, p. 261–269, jun. 2017.

BREZONIK, P. L.; FULKERSON-BREKKEN, J. Nitrate-Induced Photolysis in Natural Waters: Controls on Concentrations of Hydroxyl Radical Photo-Intermediates by Natural Scavenging Agents. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 19, p. 3004–3010, 1 out. 1998.

BURKET, S. R. et al. *Corbicula fluminea* rapidly accumulate pharmaceuticals from an effluent dependent urban stream. **Chemosphere**, v. 224, p. 873–883, jun. 2019.

- CABRERA, R. Q. et al. Photocatalytic activity of needle-like TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3-x</sub> thin films prepared by chemical vapour deposition. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 239, p. 60–64, jul. 2012.
- CAI, Q.; HU, J. Effect of UVA/LED/TiO<sub>2</sub> photocatalysis treated sulfamethoxazole and trimethoprim containing wastewater on antibiotic resistance development in sequencing batch reactors. **Water Research**, v. 140, p. 251–260, set. 2018.
- CARBONARO, S.; SUGIHARA, M. N.; STRATHMANN, T. J. Continuous-flow photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Activity, inhibition, and deactivation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in wastewater effluent. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 1–12, jan. 2013.
- CARRA, J. B.; FÁBRIS, M. Degradação do fármaco Ciprofloxacino por fotocatalise utilizando filmes de TiO<sub>2</sub> sintetizados eletroquimicamente. 21 nov. 2016.
- CASTIGLIONI, S. et al. Testing wastewater to detect illicit drugs: State of the art, potential and research needs. **Science of The Total Environment**, v. 487, p. 613–620, jul. 2014.
- CHAN, J. Y. T. et al. Heterogeneous photo-Fenton reaction on hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) {104}, {113} and {001} surface facets. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 38, p. 25333–25341, 2015.
- CHARUAUD, L. et al. Veterinary pharmaceutical residues in water resources and tap water in an intensive husbandry area in France. **Science of The Total Environment**, v. 664, p. 605–615, 10 maio 2019.
- CHATURVEDI, P. et al. Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. **Environmental Research**, v. 194, p. 110664, mar. 2021.
- CHEN, X. et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by coupling of photocatalysis and peroxymonosulfate oxidation processes using CuO-BiVO<sub>4</sub> heterogeneous catalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 145, p. 364–377, jan. 2021a.
- CHEN, X. et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by coupling of photocatalysis and peroxymonosulfate oxidation processes using CuO-BiVO<sub>4</sub> heterogeneous catalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 145, p. 364–377, jan. 2021b.
- CHEN, Y. et al. Sediment and salinity effects on the bioaccumulation of sulfamethoxazole in zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere**, v. 180, p. 467–475, 1 ago. 2017a.
- CHEN, Y. et al. Electro-Fenton degradation of antibiotic ciprofloxacin (CIP): Formation of Fe<sup>3+</sup>-CIP chelate and its effect on catalytic behavior of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> and CIP mineralization. **Electrochimica Acta**, v. 256, p. 185–195, dez. 2017b.
- CHENG, D. et al. Seasonal variation and sediment–water exchange of antibiotics in a shallower large lake in North China. **Science of The Total Environment**, v. 476–477, p. 266–275, 1 abr. 2014.

CHESHME KHAVAR, A. H.; MOUSSAVI, G.; MAHJOUB, A. R. The preparation of TiO<sub>2</sub>@rGO nanocomposite efficiently activated with UVA/LED and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for high rate oxidation of acetaminophen: Catalyst characterization and acetaminophen degradation and mineralization. **Applied Surface Science**, v. 440, p. 963–973, maio 2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA/MMA. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/processo.cfm?processo=02000.002378/2002-43>. Acesso em: 11 maio. 2020.

CUERVO LUMBAQUE, E. et al. Pharmaceutical removal from different water matrixes by Fenton process at near-neutral pH: Doehlert design and transformation products identification by UHPLC-QTOF MS using a purpose-built database. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 3951–3961, ago. 2018.

CUI, Y. et al. Synergistic interaction of Z-scheme 2D/3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOI heterojunction and porous PVDF membrane for greatly improving the photodegradation efficiency of tetracycline. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 586, p. 335–348, mar. 2021.

DAS, K. K. et al. Enhanced photocatalytic activities of polypyrrole sensitized zinc ferrite/graphitic carbon nitride n-n heterojunction towards ciprofloxacin degradation, hydrogen evolution and antibacterial studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 561, p. 551–567, mar. 2020.

DE MATOS RODRIGUES, M. H. et al. Enhanced degradation of the antibiotic sulfamethoxazole by heterogeneous photocatalysis using Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub>/TiO<sub>2</sub> particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 808, p. 151711, nov. 2019.

DELGADO, N. et al. Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. **Journal of Environmental Management**, v. 236, p. 301–308, 15 abr. 2019.

DELLA-FLORA, A. et al. Combination of solar photo-Fenton and adsorption process for removal of the anticancer drug Flutamide and its transformation products from hospital wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 396, p. 122699, set. 2020.

DI, K. N. et al. Antibiotic usage and resistance in animal production in Vietnam: a review of existing literature. **Tropical Animal Health and Production**, v. 53, n. 3, p. 340, jul. 2021.

DÍAZ-SÁNCHEZ, M. et al. Ionic liquid-assisted synthesis of F-doped titanium dioxide nanomaterials with high surface area for multi-functional catalytic and photocatalytic applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 613, p. 118029, mar. 2021.

DÍAZ-SÁNCHEZ, M. et al. Synergistic Effect of Cu,F-Codoping of Titanium Dioxide for Multifunctional Catalytic and Photocatalytic Studies. **Advanced Sustainable Systems**, p. 2000298, 26 mar. 2021.



DU, B. et al. Bioaccumulation and trophic dilution of human pharmaceuticals across trophic positions of an effluent-dependent wadeable stream. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 369, n. 1656, p. 20140058, 19 nov. 2014.

DURÁN-ÁLVAREZ, ET AL. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au–Ag and Au–Cu) metallic nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> under UV-C and simulated sunlight. **Catalysis Today**, v. 266, p. 175–187, 15 maio 2016.

DURÁN-ÁLVAREZ, J. C. et al. Synthesis and Characterization of the All Solid Z-Scheme Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Ag/AgBr for the Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin in Water. **Topics in Catalysis**, v. 62, n. 12–16, p. 1011–1025, set. 2019a.

DURÁN-ÁLVAREZ, J. C. et al. Synthesis and Characterization of the All Solid Z-Scheme Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Ag/AgBr for the Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin in Water. **Topics in Catalysis**, v. 62, n. 12–16, p. 1011–1025, set. 2019b.

EBELE, A. J.; ABOU-ELWAFI ABDALLAH, M.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1–16, mar. 2017.

ELERAKY, N. E. et al. Nanomedicine Fight against Antibacterial Resistance: An Overview of the Recent Pharmaceutical Innovations. **Pharmaceutics**, v. 12, n. 2, p. 142, 8 fev. 2020.

ELMOLLA, E.; CHAUDHURI, M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 666–672, 30 out. 2009.

ESKANDARI, M.; GOUDARZI, N.; MOUSSAVI, S. G. Application of low-voltage UVC light and synthetic ZnO nanoparticles to photocatalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous sample solutions: Photocatalytic degradation of ciprofloxacin. **Water and Environment Journal**, v. 32, n. 1, p. 58–66, fev. 2018.

ESTRADA-FLÓREZ, S. E.; SERNA-GALVIS, E. A.; TORRES-PALMA, R. A. Photocatalytic vs. sonochemical removal of antibiotics in water: Structure-degradability relationship, mineralization, antimicrobial activity, and matrix effects. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104359, out. 2020.

FAWELL, J.; ONG, C. N. Emerging Contaminants and the Implications for Drinking Water. **International Journal of Water Resources Development**, v. 28, n. 2, p. 247–263, jun. 2012.

FENG, G.; HUANG, H.; CHEN, Y. Effects of emerging pollutants on the occurrence and transfer of antibiotic resistance genes: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 420, p. 126602, out. 2021.

FERNÁNDEZ, A. M. L.; RENDUELES, M.; DÍAZ, M. Competitive Retention of Sulfamethoxazole (SMX) and Sulfamethazine (SMZ) from Synthetic Solutions in a Strong Anionic Ion Exchange Resin. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 32, n. 7, p. 763–781, 10 nov. 2014.

FERNÁNDEZ, L. et al. Insight into antibiotics removal: Exploring the photocatalytic performance of a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite in a novel magnetic sequential batch reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 237, p. 595–608, maio 2019a.

FERNÁNDEZ, L. et al. Insight into antibiotics removal: Exploring the photocatalytic performance of a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite in a novel magnetic sequential batch reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 237, p. 595–608, 1 maio 2019b.

FIGEZE, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 7 abr. 2014.

GARCÍA-GALÁN, M. J. et al. Combining chemical analysis and ecotoxicity to determine environmental exposure and to assess risk from sulfonamides. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 6, p. 804–819, jun. 2009.

GARCÍA-MUÑOZ, P. et al. Ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) as low cost catalyst for advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 542–548, 1 mar. 2016.

GARCÍA-MUÑOZ, P. et al. Modified ilmenite as catalyst for CWPO-Photoassisted process under LED light. **Chemical Engineering Journal**, Emerging Advanced Oxidation Processes for the Elimination of Micro-Pollutants. v. 318, p. 89–94, 15 jun. 2017a.

GARCÍA-MUÑOZ, P. et al. Modified ilmenite as catalyst for CWPO-Photoassisted process under LED light. **Chemical Engineering Journal**, Emerging Advanced Oxidation Processes for the Elimination of Micro-Pollutants. v. 318, p. 89–94, 15 jun. 2017b.

GARCÍA-MUÑOZ, P. et al. Sulfonamides photoassisted oxidation treatments catalyzed by ilmenite. **Chemosphere**, v. 180, p. 523–530, 1 ago. 2017c.

GARCÍA-MUÑOZ, P. et al. Treatment of hospital wastewater through the CWPO-Photoassisted process catalyzed by ilmenite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4337–4343, 1 out. 2017d.

GARCÍA-MUÑOZ, P. et al. Photocatalytic wet peroxide oxidation process at circumneutral pH using ilmenite as catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7312–7317, 1 dez. 2018.

GAVRILESCU, M. et al. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147–156, 25 jan. 2015.

GOMES JÚNIOR, O. et al. Correlation between pH and molar iron/ligand ratio during ciprofloxacin degradation by photo-Fenton process: Identification of the main transformation products. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 20–26, maio 2018.

GOMEZ-RUIZ, B. et al. Photocatalytic degradation and mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA) using a composite TiO<sub>2</sub>–rGO catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 950–957, 15 fev. 2018.

GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. DA S.; PUPO, M. T. Antibióticos: importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 667–679, 2010.

GUO, R. et al. Sulfamethoxazole degradation by visible light assisted peroxy monosulfate process based on nanohybrid manganese dioxide incorporating ferric oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 278, p. 119297, dez. 2020.

GUPTA, A.; GARG, A. Degradation of ciprofloxacin using Fenton's oxidation: Effect of operating parameters, identification of oxidized by-products and toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 193, p. 1181–1188, fev. 2018.

HAN, C.-H. et al. Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: Their transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v. 172, p. 115514, abr. 2020.

HASSANI, A.; KHATAEE, A.; KARACA, S. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 409, p. 149–161, 1 dez. 2015.

HERNÁNDEZ, F. et al. Occurrence of antibiotics and bacterial resistance in wastewater and sea water from the Antarctic. **Journal of Hazardous Materials**, v. 363, p. 447–456, 5 fev. 2019.

HERNANDO-AMADO, S. et al. Defining and combating antibiotic resistance from One Health and Global Health perspectives. **Nature Microbiology**, v. 4, n. 9, p. 1432–1442, set. 2019.

HU, L. et al. Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Water Research**, v. 41, n. 12, p. 2612–2626, jun. 2007.

HU, X. et al. Synthesis of novel ternary heterogeneous BiOCl/TiO<sub>2</sub>/sepiolite composite with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity towards tetracycline. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 533, p. 238–250, jan. 2019a.

HU, X. et al. Synthesis of novel ternary heterogeneous BiOCl/TiO<sub>2</sub>/sepiolite composite with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity towards tetracycline. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 533, p. 238–250, jan. 2019b.

HU, X. et al. Facile fabrication of heterogeneous TiO<sub>2</sub>/BiOCl composite with superior visible-light-driven performance towards Cr(VI) and tetracycline. **Materials Research Bulletin**, v. 119, p. 110559, nov. 2019c.

HU, X. et al. Mechanisms underlying the photocatalytic degradation pathway of ciprofloxacin with heterogeneous TiO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, p. 122366, jan. 2020a.

HU, X.; ZHOU, Q.; LUO, Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 9, p. 2992–2998, 1 set. 2010.

HU, Z.-T. et al. Enhanced BiFeO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> heterogeneous system for sulfamethoxazole decontamination: System optimization and degradation pathways. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 577, p. 54–65, out. 2020b.

HUANG, D. et al. Facile construction of hierarchical flower-like Z-scheme AgBr/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalysts for effective removal of tetracycline: Degradation pathways and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, p. 121991, nov. 2019a.

HUANG, D. et al. Facile construction of hierarchical flower-like Z-scheme AgBr/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalysts for effective removal of tetracycline: Degradation pathways and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, p. 121991, nov. 2019b.

HUANG, H. et al. Efficient activation of persulfate by a magnetic recyclable rape straw biochar catalyst for the degradation of tetracycline hydrochloride in water. **Science of The Total Environment**, v. 758, p. 143957, mar. 2021.

HUANG, S.-T. et al. Effects of 462 nm Light-Emitting Diode on the Inactivation of *Escherichia coli* and a Multidrug-Resistant by Tetracycline Photoreaction. **Journal of Clinical Medicine**, v. 7, n. 9, p. 278, set. 2018.

IKHLEF-TAGUELMIMT, T. et al. Tetracycline hydrochloride degradation by heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub>(P25) immobilized in biopolymer (chitosan) under UV irradiation. **Water Science and Technology**, v. 82, n. 8, p. 1570–1578, 15 out. 2020.

ISMAEL, M. A review on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 846, p. 156446, dez. 2020.

JAÉN-GIL, A. et al. Effect-Based Identification of Hazardous Antibiotic Transformation Products after Water Chlorination. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 14, p. 9062–9073, 21 jul. 2020.

JIA, J. et al. Occurrence and distribution of antibiotics and antibiotic resistance genes in Ba River, China. **Science of The Total Environment**, v. 642, p. 1136–1144, 15 nov. 2018.

JIMÉNEZ, M. et al. Supported TiO<sub>2</sub> solar photocatalysis at semi-pilot scale: degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species: Supported TiO<sub>2</sub> solar photocatalysis at semi-pilot scale. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 90, n. 1, p. 149–157, jan. 2015.

- JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE, M. et al. Removal of contaminants of emerging concern (CECs) and antibiotic resistant bacteria in urban wastewater using UVA/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photocatalysis. **Chemosphere**, v. 210, p. 449–457, nov. 2018.
- KARUNAKARAN, C. et al. Electrical, optical and visible light-photocatalytic properties of monoclinic BiVO<sub>4</sub> nanoparticles synthesized hydrothermally at different pH. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 21, p. 122–131, maio 2014.
- KHAN, H. K.; REHMAN, M. Y. A.; MALIK, R. N. Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: An insight on their occurrence in South Asia. **Journal of Environmental Management**, v. 271, p. 111030, out. 2020.
- KHODADADI, M. et al. Synthesis and characterizations of FeNi<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposite and its application in photo-catalytic degradation of tetracycline in simulated wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 255, p. 224–232, abr. 2018a.
- KHODADADI, M. et al. Synthesis and characterizations of FeNi<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposite and its application in photo-catalytic degradation of tetracycline in simulated wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 255, p. 224–232, abr. 2018b.
- KIM, S.-R.; ALI, I.; KIM, J.-O. Phenol degradation using an anodized graphene-doped TiO<sub>2</sub> nanotube composite under visible light. **Applied Surface Science**, International Conference on Surfaces, Coatings and Interfaces Korea 2017. v. 477, p. 71–78, 31 maio 2019.
- KOCH, N. et al. Environmental antibiotics and resistance genes as emerging contaminants: Methods of detection and bioremediation. **Current Research in Microbial Sciences**, v. 2, p. 100027, dez. 2021.
- KOUTAVARAPU, R. et al. Ultra-small zinc oxide nanosheets anchored onto sodium bismuth sulfide nanoribbons as solar-driven photocatalysts for removal of toxic pollutants and photoelectrocatalytic water oxidation. **Chemosphere**, v. 267, p. 128559, mar. 2021a.
- KOUTAVARAPU, R. et al. Ultra-small zinc oxide nanosheets anchored onto sodium bismuth sulfide nanoribbons as solar-driven photocatalysts for removal of toxic pollutants and photoelectrocatalytic water oxidation. **Chemosphere**, v. 267, p. 128559, mar. 2021b.
- KRISHNAN, S. A. G. et al. Surface-constructing of visible-light Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/CeO<sub>2</sub> nanophotocatalyst grafted PVDF membrane for degradation of tetracycline and humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 421, p. 126747, jan. 2022.
- KUGELMANN, E. et al. Fenton's oxidation: A tool for the investigation of potential drug metabolites. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 54, n. 5, p. 1047–1058, abr. 2011.
- KÜMMERER, K. **Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2008.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417–434, 1 abr. 2009.

LADO RIBEIRO, A. R. et al. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 363, p. 155–173, maio 2019.

LAI, C. et al. Fabrication of CuS/BiVO<sub>4</sub> (0 4 0) binary heterojunction photocatalysts with enhanced photocatalytic activity for Ciprofloxacin degradation and mechanism insight. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 891–902, fev. 2019.

LAI, L. et al. Critical review of natural iron-based minerals used as heterogeneous catalysts in peroxide activation processes: Characteristics, applications and mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125809, ago. 2021.

LEE, D. et al. Oxidative Degradation of Tetracycline by Magnetite and Persulfate: Performance, Water Matrix Effect, and Reaction Mechanism. **Nanomaterials (Basel, Switzerland)**, v. 11, n. 9, p. 2292, 3 set. 2021.

LEE, S. J. et al. ZnO supported Au/Pd bimetallic nanocomposites for plasmon improved photocatalytic activity for methylene blue degradation under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 496, p. 143665, dez. 2019.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, mar. 1993.

LI, G. et al. Antibiotics elimination and risk reduction at two drinking water treatment plants by using different conventional treatment techniques. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 158, p. 154–161, ago. 2018.

LI, S.; HU, J. Transformation products formation of ciprofloxacin in UVA/LED and UVA/LED/TiO<sub>2</sub> systems: Impact of natural organic matter characteristics. **Water Research**, v. 132, p. 320–330, abr. 2018.

LIN, L. et al. Comparison study on photocatalytic oxidation of pharmaceuticals by TiO<sub>2</sub>-Fe and TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites immobilized on optical fibers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 333, p. 162–168, jul. 2017.

LIN, L.; WANG, H.; XU, P. Immobilized TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites on optical fibers as high performance photocatalysts for degradation of pharmaceuticals. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 389–398, fev. 2017.

LIU, B.; ZHANG, S.; CHANG, C. Emerging pollutants—Part II: Treatment. **Water Environment Research**, v. 92, n. 10, p. 1603–1617, out. 2020.

LIU, H. et al. Dynamics of microbial community and tetracycline resistance genes in biological nutrient removal process. **Journal of Environmental Management**, v. 238, p. 84–91, maio 2019.

LIU, Z. et al. Phosphorus-doped cerium vanadate nanorods with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 531, p. 618–627, dez. 2018.

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

LOFRANO, G. et al. Advanced Oxidation Processes for Antibiotics Removal: A Review. **Current Organic Chemistry**, 2017, 21, 1054-1067, p. 1054–1067, 2017b.

LOFRANO, G. et al. Municipal wastewater spiramycin removal by conventional treatments and heterogeneous photocatalysis. **Science of The Total Environment**, v. 624, p. 461–469, maio 2018.

LOU, W. et al. Study of a photocatalytic process for removal of antibiotics from wastewater in a falling film photoreactor: Scavenger study and process intensification feasibility. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 122, p. 213–221, dez. 2017.

LU, X. et al. NiS and MoS<sub>2</sub> nanosheet co-modified graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ternary heterostructure for high efficient visible light photodegradation of antibiotic. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, p. 10–19, jan. 2018.

MA, L. et al. Impacts of irrigation water sources and geochemical conditions on vertical distribution of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in the vadose zone soils. **Science of The Total Environment**, v. 626, p. 1148–1156, 1 jun. 2018.

MACAULEY, J. J. et al. Disinfection of swine wastewater using chlorine, ultraviolet light and ozone. **Water Research**, v. 40, n. 10, p. 2017–2026, jun. 2006.

MAKROPOULOU, T. et al. Photocatalytic facile ZnO nanostructures for the elimination of the antibiotic sulfamethoxazole in water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101299, ago. 2020.

MALINTAN, N. T.; MOHD, M. A. Determination of sulfonamides in selected Malaysian swine wastewater by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1127, n. 1, p. 154–160, 15 set. 2006.

MAO, J. et al. Enhanced Ciprofloxacin Photodegradation of Visible-Light-Driven Z-Scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanocomposites and Interface Effect. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 46, p. 13716–13723, 13 dez. 2019.

MENDES, K. D. S.; SILVEIRA, R. C. DE C. P.; GALVÃO, C. M. Revisão integrativa: método de pesquisa para a incorporação de evidências na saúde e na enfermagem. **Texto & Contexto - Enfermagem**, v. 17, n. 4, p. 758–764, dez. 2008a.

MENDES, K. D. S.; SILVEIRA, R. C. DE C. P.; GALVÃO, C. M. Revisão integrativa: método de pesquisa para a incorporação de evidências na saúde e na enfermagem. **Texto & Contexto - Enfermagem**, v. 17, n. 4, p. 758–764, dez. 2008b.

METOLINA, P. **Degradação do antibiótico bacitracina zínica em meio aquoso através de processos oxidativos avançados.** text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 20 jun. 2018.

MICHAEL-KORDATOU, I. et al. Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. **Water Research**, v. 77, p. 213–248, jun. 2015.

MOLINARI, A. et al. Hydrophobic W100324–/silica photocatalyst for toluene oxidation in water system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 138–139, p. 446–452, jul. 2013.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, 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, maio 2018a.

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, maio 2018b.

MOUSSAVI, G. et al. Comparing the efficacy of UVC, UVC/ZnO and VUV processes for oxidation of organophosphate pesticides in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 290, p. 86–93, set. 2014.

MUNOZ, M. et al. Naturally-occurring iron minerals as inexpensive catalysts for CWPO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 166–173, 1 abr. 2017a.

MUNOZ, M. et al. Application of CWPO to the treatment of pharmaceutical emerging pollutants in different water matrices with a ferromagnetic catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 331, p. 45–54, jun. 2017b.

MUNOZ, M. et al. Antibiotics abatement in synthetic and real aqueous matrices by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/natural magnetite. **Catalysis Today**, v. 313, p. 142–147, set. 2018.

MURILLO-SIERRA, J. C. et al. Construction of direct Z-scheme WO<sub>3</sub>/ZnS heterojunction to enhance the photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105111, abr. 2021.

NÁFRÁDI, M. et al. Investigation of the efficiency of BiOI/BiOCl composite photocatalysts using UV, cool and warm white LED light sources - Photon efficiency,



toxicity, reusability, matrix effect, and energy consumption. **Chemosphere**, v. 280, p. 130636, out. 2021.

NAGAMINE, M. et al. Tetracycline Photocatalytic Degradation under CdS Treatment. **Journal of Marine Science and Engineering**, v. 8, n. 7, p. 483, 30 jun. 2020.

NAIDU, V. et al. Identification of a Novel Ciprofloxacin Tolerance Gene, *aciT*, Which Contributes to Filamentation in *Acinetobacter baumannii*. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 65, n. 6, 18 maio 2021.

NATARAJAN, T. S. et al. Synthesis of multiwall carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> nanotube composites with enhanced photocatalytic decomposition efficiency. **Catalysis Today**, v. 282, p. 13–23, mar. 2017.

NETO, J. S. G. et al. Investigation of mechanism and kinetics in the TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye using radical scavengers. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, n. 1, p. 163–172, jan. 2021.

NEVES E CASTRO, P. B. et al. Antibiotic consumption in developing countries defies global commitments: an overview on Brazilian growth in consumption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 17, p. 21013–21020, jun. 2020.

NKOSI, S. S. et al. An instant photo-excited electrons relaxation on the photo-degradation properties of TiO<sub>2-x</sub> films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 293, p. 72–80, nov. 2014.

NOGUEIRA, A. **Degradação da levofloxacina via processos oxidativos avançados foto-Fenton solar mediado por complexos de ferrioxalato e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UVC**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 31 mar. 2005a.

NOGUEIRA, R.; OLIVEIRA, M.; PATERLINI, W. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 31 mar. 2005b.

NURDIN, M. et al. Comparison of Conventional and Minerals, Extraction. Extraction Methods for TiO<sub>2</sub> Recovery in Mineral Sands. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 32, n. 5, p. 2713–2721, 25 out. 2016.

OLIVEIRA, A. et al. Solar Photochemistry for Environmental Remediation - Advanced Oxidation Processes for Industrial Wastewater Treatment. Em: SAHA, S. (Ed.). **Molecular Photochemistry - Various Aspects**. [s.l.] InTech, 2012.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

- PASTI, L. et al. An advanced oxidation process by photoexcited heterogeneous sodium decatungstate for the degradation of drugs present in aqueous environment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, p. 345–351, dez. 2018.
- PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M. et al. Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO<sub>2</sub> composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123–124, p. 241–256, 23 jul. 2012.
- PATAQUIVA-MATEUS, A. Y.; ZEA, H. R.; RAMIREZ, J. H. Degradation of Orange II by Fenton reaction using ilmenite as catalyst. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6187–6194, 1 mar. 2017.
- PENA, A. et al. Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: a pilot study in Portugal. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 396, n. 8, p. 2929–2936, abr. 2010.
- PETALA, A. et al. Solar light induced photocatalytic removal of sulfamethoxazole from water and wastewater using BiOCl photocatalyst. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 56, n. 9, p. 963–972, 29 jul. 2021.
- PHATTARAPATTAMAWONG, S.; CHAREEWAN, N.; POLPRASERT, C. Comparative removal of two antibiotic resistant bacteria and genes by the simultaneous use of chlorine and UV irradiation (UV/chlorine): Influence of free radicals on gene degradation. **Science of The Total Environment**, v. 755, p. 142696, fev. 2021.
- PRUDEN, A. et al. Antibiotic Resistance Genes as Emerging Contaminants: Studies in Northern Colorado †. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 23, p. 7445–7450, dez. 2006.
- QIN, K. et al. A review of bismuth-based photocatalysts for antibiotic degradation: Insight into the photocatalytic degradation performance, pathways and relevant mechanisms. **Environmental Research**, v. 199, p. 111360, ago. 2021.
- RAHIMPOUR, A. et al. Structural and performance properties of UV-assisted TiO<sub>2</sub> deposited nano-composite PVDF/SPES membranes. **Desalination**, v. 285, p. 31–38, jan. 2012.
- REIS, E. O. et al. Occurrence, removal and seasonal variation of pharmaceuticals in Brazilian drinking water treatment plants. **Environmental Pollution**, v. 250, p. 773–781, 1 jul. 2019.
- RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. p. 23, [s.d.].
- RICE, E. W. et al. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. [s.l.] American public health association Washington, DC, 2012. v. 10

RODRÍGUEZ-CHUECA, J. et al. Evaluation of transformation products from chemical oxidation of micropollutants in wastewater by photoassisted generation of sulfate radicals. **Chemosphere**, v. 226, p. 509–519, jul. 2019.

ROJAS-MANTILLA, H. D.; AYALA-DURÁN, S. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Parameters affecting LED photoreactor efficiency in a heterogeneous photo-Fenton process using iron mining residue as catalyst. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 54, n. 13, p. 1277–1286, 10 nov. 2019.

ROZAS, O. et al. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 1025–1030, maio 2010.

RUSU, A.; BUTA, E. L. The Development of Third-Generation Tetracycline Antibiotics and New Perspectives. **Pharmaceutics**, v. 13, n. 12, p. 2085, dez. 2021.

SAGGIORO, E. M. et al. Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of Model Textile Wastewaters Containing Azo Dyes. **Molecules**, v. 16, n. 12, p. 10370–10386, 14 dez. 2011.

SALMA, A. et al. Dependence of transformation product formation on pH during photolytic and photocatalytic degradation of ciprofloxacin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 313, p. 49–59, ago. 2016.

SANGANYADO, E.; GWENZI, W. Antibiotic resistance in drinking water systems: Occurrence, removal, and human health risks. **Science of The Total Environment**, v. 669, p. 785–797, jun. 2019.

SCHLÜTER-VORBERG, L. et al. Toxication by Transformation in Conventional and Advanced Wastewater Treatment: The Antiviral Drug Acyclovir. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 2, n. 12, p. 342–346, 8 dez. 2015.

SENASU, T. et al. Solvothermally grown BiOCl catalyst for photodegradation of cationic dye and fluoroquinolone-based antibiotics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 12, p. 9685–9694, jun. 2020.

SERNA-GALVIS, E. A. et al. Effective elimination of fifteen relevant pharmaceuticals in hospital wastewater from Colombia by combination of a biological system with a sonochemical process. **Science of The Total Environment**, v. 670, p. 623–632, jun. 2019.

SERNA-GALVIS, E. A.; CÁCERES-PEÑA, A. C.; TORRES-PALMA, R. A. Elimination of representative fluoroquinolones, penicillins, and cephalosporins by solar photo-Fenton: degradation routes, primary transformations, degradation improvement by citric acid addition, and antimicrobial activity evolution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 33, p. 41381–41393, nov. 2020.

SÉTIFI, N. et al. Heterogeneous Fenton-like oxidation of naproxen using synthesized goethite-montmorillonite nanocomposite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 370, p. 67–74, fev. 2019.

- SHEHU IMAM, S.; ADNAN, R.; MOHD KAUS, N. H. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous media: a short review. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 100, n. 5–7, p. 518–539, 9 ago. 2018.
- SHI, Y. et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalysts for tetracycline degradation. **Desalination and Water Treatment**, v. 170, p. 287–296, 2019.
- SILVA, C. G. A. DA; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.
- SILVA, G. C. DA et al. Extração líquido-líquido de ferro(III) e titânio(IV) pelo ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA) em meio de ácido sulfúrico. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1230–1236, 2008.
- SINGH, P. et al. Review on various strategies for enhancing photocatalytic activity of graphene based nanocomposites for water purification. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 3498–3520, 1 jan. 2020.
- SNOW, D. D. et al. Detection, Occurrence and Fate of Emerging Contaminants in Agricultural Environments. **Water Environment Research**, v. 84, n. 10, p. 764–785, 2012.
- SODHI, K. K.; SINGH, D. K. Insight into the fluoroquinolone resistance, sources, ecotoxicity, and degradation with special emphasis on ciprofloxacin. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102218, out. 2021.
- SOLTANI, T.; TAYYEBI, A.; LEE, B.-K. Photolysis and photocatalysis of tetracycline by sonochemically heterojunctioned BiVO<sub>4</sub>/reduced graphene oxide under visible-light irradiation. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 713–721, fev. 2019.
- SORAN, M.-L. et al. Determination of Antibiotics in Surface Water by Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array and Mass Spectrometry Detection. **Analytical Letters**, v. 50, n. 7, p. 1209–1218, 3 maio 2017a.
- SORAN, M.-L. et al. The efficiency of the multi-walled carbon nanotubes used for antibiotics removal from wastewaters generated by animal farms. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 19, p. 16396–16406, 1 jul. 2017b.
- SOUZA, B. S. et al. Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the disinfection and treatment of municipal secondary effluents for water reuse: Disinfection and treatment of municipal secondary effluents for water reuse. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, n. 9, p. 1697–1706, set. 2013.
- SPINA-CRUZ, M.; MANIERO, M. G.; GUIMARÃES, J. R. Advanced oxidation processes on doxycycline degradation: monitoring of antimicrobial activity and toxicity. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 27, p. 27604–27619, 1 set. 2019a.

SPINA-CRUZ, M.; MANIERO, M. G.; GUIMARÃES, J. R. Advanced oxidation processes on doxycycline degradation: monitoring of antimicrobial activity and toxicity. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 27, p. 27604–27619, 1 set. 2019b.

STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C. A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 38, n. 3, p. 313–322, jul. 1942.

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, maio 2012.

SUN, L. et al. Gold nanoparticles modified ZnO nanorods with improved photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 1, p. 175–181, nov. 2011.

SUYAMUD, B. et al. Antibiotic resistant bacteria and genes in shrimp aquaculture water: Identification and removal by ferrate(VI). **Journal of Hazardous Materials**, v. 420, p. 126572, out. 2021.

SUZUKI, N. et al. Complete decomposition of sulfamethoxazole during an advanced oxidation process in a simple water treatment system. **Chemosphere**, v. 287, p. 132029, jan. 2022.

TEIXEIRA, S. et al. Reusable Photocatalytic Optical Fibers for Underground, Deep-Sea, and Turbid Water Remediation. **Global Challenges**, v. 2, n. 3, p. 1700124, mar. 2018a.

TEIXEIRA, S. et al. Reusable Photocatalytic Optical Fibers for Underground, Deep-Sea, and Turbid Water Remediation. **Global Challenges**, v. 2, n. 3, p. 1700124, mar. 2018b.

THAI, P. K. et al. Occurrence of antibiotic residues and antibiotic-resistant bacteria in effluents of pharmaceutical manufacturers and other sources around Hanoi, Vietnam. **Science of The Total Environment**, v. 645, p. 393–400, 15 dez. 2018.

TJU, H. et al. **Degradation of methylene blue (MB) using ZnO/CeO<sub>2</sub>/nanographene platelets (NGP) photocatalyst: Effect of various concentration of NGP.** . Em: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CURRENT PROGRESS IN MATHEMATICS AND SCIENCES 2016 (ISCPMS 2016): PROCEEDINGS OF THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CURRENT PROGRESS IN MATHEMATICS AND SCIENCES 2016. Depok, Jawa Barat, Indonesia: 2017. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4991141>. Acesso em: 3 ago. 2022

TROVÓ, A. G. et al. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. **Chemosphere**, v. 77, n. 10, p. 1292–1298, nov. 2009.

V. M. STARLING, M. C. et al. Combat of antimicrobial resistance in municipal wastewater treatment plant effluent via solar advanced oxidation processes: Achievements and perspectives. **Science of The Total Environment**, v. 786, p. 147448, set. 2021a.

V. M. STARLING, M. C. et al. Combat of antimicrobial resistance in municipal wastewater treatment plant effluent via solar advanced oxidation processes: Achievements and perspectives. **Science of The Total Environment**, v. 786, p. 147448, set. 2021b.

VAN BAMBEKE, F.; TULKENS, P. M. Safety Profile of the Respiratory Fluoroquinolone Moxifloxacin: Comparison with Other Fluoroquinolones and Other Antibacterial Classes. **Drug Safety**, v. 32, n. 5, p. 359–378, 2009.

VAN BOECKEL, T. P. et al. Global trends in antimicrobial use in food animals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 18, p. 5649–5654, 5 maio 2015.

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, jan. 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, jan. 2012.

VENANCIO, W. A. L. et al. Photocatalytic removal of fluoroquinolones and their antimicrobial activity from water matrices at trace levels: a comparison of commercial TiO<sub>2</sub> catalysts. **Water Science and Technology**, v. 78, n. 8, p. 1668–1678, 30 nov. 2018.

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

WANG, A. et al. 3D hierarchical H<sub>2</sub>-reduced Mn-doped CeO<sub>2</sub> microflowers assembled from nanotubes as a high-performance Fenton-like photocatalyst for tetracycline antibiotics degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 277, p. 119171, nov. 2020.

WANG, C.; JIAN, J.-J. Degradation and Detoxicity of Tetracycline by an Enhanced Sonolysis. **Journal of Water and Environment Technology**, v. 13, n. 4, p. 325–334, 2015.

WANG, J. et al. Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> anode. **Water Research**, v. 137, p. 324–334, jun. 2018a.

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

WANG, M. et al. The effects of bismuth (III) doping and ultrathin nanosheets construction on the photocatalytic performance of graphitic carbon nitride for antibiotic degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 533, p. 513–525, jan. 2019.

WANG, P. et al. Plasmonic photocatalysts: harvesting visible light with noble metal nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 28, p. 9813, 2012.

WANG, T. et al. Heterogeneous photo-Fenton system of novel ternary Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiFeO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions for highly efficient degrading persistent organic pollutants in wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 404, p. 112856, jan. 2021.

WANG, X. et al. Synthesis of K-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/carbon microsphere@graphene composite with high surface area for enhanced adsorption and visible photocatalytic degradation of tetracycline. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 91, p. 609–622, out. 2018b.

WANG, X.-H.; LIN, A. Y.-C. Phototransformation of Cephalosporin Antibiotics in an Aqueous Environment Results in Higher Toxicity. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 22, p. 12417–12426, 20 nov. 2012.

WEN, X.; JIA, Y.; LI, J. Degradation of tetracycline and oxytetracycline by crude lignin peroxidase prepared from *Phanerochaete chrysosporium* – A white rot fungus. **Chemosphere**, v. 75, n. 8, p. 1003–1007, maio 2009.

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, dez. 2017a.

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, dez. 2017b.

WITTE, B. D. et al. Levofloxacin ozonation in water: Rate determining process parameters and reaction pathway elucidation. **Chemosphere**, v. 76, n. 5, p. 683–689, jul. 2009.

WOLFF, A. P.; DA COSTA, G. M.; DE CASTRO DUTRA, F. A Comparative Study of Ultra-Fine Iron Ore Tailings from Brazil. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 32, n. 1, p. 47–59, 16 dez. 2010.

WU, J. et al. Tetracycline degradation by ozonation, and evaluation of biodegradability and toxicity of ozonation byproducts.(Report). **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 37, n. 11, p. 1485–1491, 2010.

XIA, P. et al. 2D/2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> Nanocomposite as a Direct Z-Scheme Photocatalyst for Enhanced Photocatalytic Activity. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 1, p. 965–973, 2 jan. 2018a.

XIA, P. et al. 2D/2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> Nanocomposite as a Direct Z-Scheme Photocatalyst for Enhanced Photocatalytic Activity. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 1, p. 965–973, 2 jan. 2018b.

XIE, X. et al. Promoting charge separation of biochar-based Zn-TiO<sub>2</sub>/pBC in the presence of ZnO for efficient sulfamethoxazole photodegradation under visible light irradiation. **Science of The Total Environment**, v. 659, p. 529–539, abr. 2019.

XUE, W. et al. Assembly of AgI nanoparticles and ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets codecorated Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> direct dual Z-scheme photocatalyst: An efficient, sustainable and heterogeneous catalyst with enhanced photocatalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 1144–1157, out. 2019a.

XUE, W. et al. Assembly of AgI nanoparticles and ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets codecorated Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> direct dual Z-scheme photocatalyst: An efficient, sustainable and heterogeneous catalyst with enhanced photocatalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 1144–1157, out. 2019b.

XUE, Z. et al. Degradation of Tetracycline with BiFeO<sub>3</sub> Prepared by a Simple Hydrothermal Method. **Materials**, v. 8, n. 9, p. 6360–6378, 18 set. 2015.

YANG, Y. et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate. **Water Research**, v. 118, p. 196–207, jul. 2017.

YIN, R. et al. Enhanced peroxymonosulfate activation for sulfamethazine degradation by ultrasound irradiation: Performances and mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 145–153, mar. 2018.

YU, H. et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light by using a ternary photocatalyst of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/AgBr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with dual Z-scheme heterojunction. **Separation and Purification Technology**, v. 237, p. 116365, abr. 2020.

YU, X. et al. Effective Removal of Tetracycline by Using Bio-Templated Synthesis of TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Heterojunctions as a UV–Fenton Catalyst. **Catalysis Letters**, v. 149, n. 2, p. 552–560, fev. 2019.

YU, Y. et al. The behavior of surface acidity on photo-Fenton degradation of ciprofloxacin over sludge derived carbon: Performance and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 597, p. 84–93, set. 2021.

YUSOFF, M. A. M. et al. Photocatalytic activity of bismuth oxyiodide nanospheres and nanoplates in the degradation of ciprofloxacin under visible light. **Materials Research Express**, v. 6, n. 8, p. 0850g5, 19 jun. 2019.

ZAINAB, S. M. et al. Antibiotics and antibiotic resistant genes (ARGs) in groundwater: A global review on dissemination, sources, interactions, environmental and human health risks. **Water Research**, v. 187, p. 116455, dez. 2020.

ZANELLA, R. et al. Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by deposition of Au, Ag and Cu metallic nanoparticles on TiO<sub>2</sub>. **Environmental Technology**, v. 39, n. 18, p. 2353–2364, 17 set. 2018.

ZHANG, J. et al. Insight into combining visible-light photocatalysis with transformation of dual metal ions for enhancing peroxymonosulfate activation over dibismuth copper oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, p. 124582, jun. 2020a.



ZHANG, J. et al. Visible-light-assisted peroxymonosulfate activation over Fe(II)/V(IV) self-doped FeVO<sub>4</sub> nanobelts with enhanced sulfamethoxazole degradation: Performance and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 126384, jan. 2021.

ZHANG, L. et al. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. S0926337311002098, maio 2011.

ZHANG, L. et al. Bioaccumulation, trophic transfer, and human health risk of quinolones antibiotics in the benthic food web from a macrophyte-dominated shallow lake, North China. **Science of The Total Environment**, v. 712, p. 136557, abr. 2020b.

ZHANG, X. et al. Response of partial nitrification sludge to the single and combined stress of CuO nanoparticles and sulfamethoxazole antibiotic on microbial activity, community and resistance genes. **Science of The Total Environment**, v. 712, p. 135759, abr. 2020c.

ZHANG, Y. et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV/persulfate in different water samples: Influential factors, transformation products and toxicity. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122354, jan. 2020d.

ZHAO, W.; WANG, B.; YU, G. Antibiotic resistance genes in China: occurrence, risk, and correlation among different parameters. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 22, p. 21467–21482, ago. 2018.

ZHENG, J. et al. Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process. **Chemosphere**, v. 150, p. 40–48, maio 2016.

ZHOU, L.-J. et al. Cometabolic biotransformation and microbial-mediated abiotic transformation of sulfonamides by three ammonia oxidizers. **Water Research**, v. 159, p. 444–453, 1 ago. 2019.

ZHOU, Y. et al. Oxygen reduction reaction electrocatalysis inducing Fenton-like processes with enhanced electrocatalytic performance based on mesoporous ZnO/CuO cathodes: Treatment of organic wastewater and catalytic principle. **Chemosphere**, v. 259, p. 127463, nov. 2020.

ZHU, W. et al. Enhanced photodegradation of sulfamethoxazole by a novel WO<sub>3</sub>-CNT composite under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 754, p. 153–162, jul. 2018.