



UEPB

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

ITALO BATISTA LEITE

**ANÁLISE DA APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM
DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA A DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS
OXITETRACICLINAS**

**CAMPINA GRANDE
2022**

ITALO BATISTA LEITE

**ANÁLISE DA APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM
DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA A DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS
OXITETRACICLINAS**

Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Área de concentração: Tecnologias de Tratamento de águas e resíduos sólidos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima (UEPB)

**CAMPINA GRANDE
2022**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

L533a Leite, Italo Batista.

Análise da aplicação da fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio para a degradação de antibióticos oxitetraciclinas [manuscrito] / Italo Batista Leite. - 2022.

27 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2022.

"Orientação : Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima , Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Fotocatálise. 2. Tratamento de efluente. 3. Processos oxidativos avançados. 4. Micropoluentes. I. Título

21. ed. CDD 628.32

ITALO BATISTA LEITE

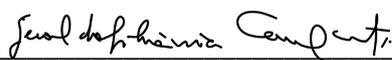
ANÁLISE DA APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA A DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS OXITETRACICLINAS

Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Área de concentração: Tecnologias de Tratamento de águas e resíduos sólidos

Aprovado em: 18 / 07 / 2022.

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof.^a Dr.^a Neyliane Costa de Souza
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Whelton Brito dos Santos
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Ao meu pai e mãe, pela dedicação,
companheirismo e amizade, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

À Neyliane Costa de Souza, coordenadora do curso de Bacharelado em Engenharia Sanitária e Ambiental por seu empenho.

À professora Dra Geralda Gilvânia Cavalcante De Lima ao longo dessa orientação e pela dedicação de vários anos em projetos de pesquisa.

Ao meu pai Ivan Batista Dos Santos, à minha mãe Maria do Socorro Paula Leite Santos à minha irmã Kamylla Batista Paula Leite e ao meu cunhado Ítalo Araújo de Lucena por todo apoio.

A minha namorada Jayanne Lins pelo amor e companheirismo.

A minha tia e professora Dra Ivonete Batista por todo suporte, apoio e orientações na universidade.

A toda minha família e amigos, pelo apoio e torcida nos momentos mais difíceis da graduação.

Aos professores do Curso de Bacharelado em Engenharia Sanitária e Ambiental da UEPB, em especial, Whelton Brito dos Santos, que contribuiu ao longo desse período da minha graduação, por meio das disciplinas e debates, para o desenvolvimento deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), em que o presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil pelo PIBIC/CNPq-UEPB.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Rotas de contaminação e exposição humana aos antibióticos	12
Figura 2 – Fórmula estrutural das tetraciclinas	13
Figura 3 – Estruturas cristalinas do TiO ₂ : A) Rutilo; B) Anatase; C) Broquite	15
Figura 4 – Fluxograma das etapas metodológicas	18
Figura 5 – Arranjo experimental de um reator fotocatalítico de bancada	16
Figura 6 – Curva de calibração em comprimento de onda de 370 nm da OTC	19
Figura 7 – Degradação de oxitetraciclina em comprimento de onda de 370 nm da OTC para amostras de pH 5 e carga de TiO ₂ de 0,5 g.L ⁻¹	19
Figura 8 – Degradação de oxitetraciclina em comprimento de onda de 370 nm da OTC para amostras de pH 7 e carga de TiO ₂ de 0,75 g.L ⁻¹	20
Figura 9 – Degradação de oxitetraciclina em comprimento de onda de 370 nm da OTC para amostras de pH 9 e carga de TiO ₂ de 1 g.L ⁻¹	21
Figura 10 – Comparativo das curva da degradação de oxitetraciclina em comprimento de onda de 370 nm da OTC para amostras de pH 5, 7 e 9; com suas respectivas cargas de TiO ₂ de 0,5; 0,75 e 1 g.L ⁻¹	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais tipos de processos oxidativos avançados	16
Tabela 2 – Valores dos fatores determinantes nos experimentos para carga de TiO ₂	18
Tabela 3 – Dados coletados das amostras de pH 5 e carga de TiO ₂ de 0,5 g.L ⁻¹	19
Tabela 4 – Dados coletados das amostras de pH 7 e carga de TiO ₂ de 0,75 g.L ⁻¹	20
Tabela 5 – Dados coletados das amostras de pH 9 e carga de TiO ₂ de 1 g.L ⁻¹	20

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
OTC	Oxitetraciclina
PIBIC	Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica
SIABI	Sistema Integrado de Automação de Bibliotecas
UEPB	Universidade Estadual Da Paraíba

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1	Contaminantes Emergentes	11
2.2	Fármacos	11
2.2.1	<i>Tetraciclinas (TCs)</i>	13
2.3	Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	14
2.3.1	<i>Fotocatálise heterogênea</i>	14
2.3.2	<i>Fotocatalisadores</i>	15
3	METODOLOGIA	15
3.1	Processo oxidativo avançado indicado para a degradação	15
3.2	Local de realização do trabalho	16
3.3	Etapas metodológicas	16
3.4	Descrição da Unidade Experimental	17
3.5	Curva padrão e ensaio para determinação da oxitetraciclina	17
3.5.1	<i>Determinação da Curva Padrão</i>	17
3.6	Preparação da amostra.....	17
3.7	Remoção dos catalisadores - Decantação e centrifugação	19
3.8	Preparação dos reagentes utilizados no ensaio para a realização da leitura	19
3.9	Método proposto por Rufino et al. (2010) para a mensuração da tetraciclina	19
3.10	Caracterização físico-química do efluente	19
3.11	Planejamento Experimental Fatorial 2 ^K	19
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
5	CONCLUSÃO	23
6	REFERÊNCIAS	23

ANÁLISE DA APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA A DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS OXITETRACICLINAS

Italo Batista Leite*

RESUMO

Uma condição importante na saúde pública são os problemas de saneamento básico, os quais estão relacionados diretamente com as doenças de veiculação hídrica, como: cólera, amebíase, giardíase, febre tifóide, hepatite infecciosa entre outras. Além do mais, algumas pesquisas alertam sobre os efeitos adversos de várias substâncias químicas nos ecossistemas aquáticos, por efluentes de origem doméstica, industrial e de aterros sanitários. Tais efluentes podem ser lançados nos corpos hídricos sem tratamento, ou provenientes de estações de tratamento com tecnologias ineficientes para redução de substâncias químicas. No mundo todo tem sido reportado a ocorrência de substâncias como antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, depressivos, anti-inflamatórios, dentre outros, em efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETE's), águas de abastecimento (ETA's) e em outras matrizes ambientais tais como solo, sedimento e águas naturais em concentrações na faixa de ng.L^{-1} . Visando contribuir com a melhoria de saúde da população, este trabalho propõe a aplicação e avaliação dos Processos Oxidativos Avançados (POA's), Os POA's envolvem a geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) os quais são altamente oxidantes e destroem as moléculas orgânicas presentes em águas contaminadas. O trabalho será desenvolvido no LAPECA (Laboratório de pesquisa em ciências ambientais), do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, em Campina Grande-PB.

Palavras-chave: Semicondutores; Fotocatálise; POA; micropoluentes.

ABSTRACT

An important condition in public health are the problems of basic sanitation, which are directly related to waterborne diseases, such as: cholera, amoebiasis, giardiasis, typhoid fever, infectious hepatitis, among others. In addition, some research warns about the adverse effects of various chemicals on aquatic ecosystems, by effluents from domestic, industrial and landfills. Such effluents can be released into water bodies without treatment, or from treatment plants with inefficient technologies to reduce chemical substances. All over the world, the occurrence of substances such as antibiotics, hormones, anesthetics, antilipemics, depressants, anti-inflammatory drugs, among others, has been reported in effluents from sewage treatment plants (ETE's), supply water (ETA's) and in other environmental matrices such as soil, sediment and natural waters in concentrations in the ng.L^{-1} range. Aiming to contribute to the improvement of the population's health, this research project proposes the application and evaluation of Advanced Oxidative Processes (AOP's). organic molecules present in contaminated water. The work will be developed at LAPECA (Research Laboratory in Environmental Sciences), at the Science and Technology Center of the State University of Paraíba, in Campina Grande-PB.

Keywords: Semiconductors; Photocatalysis; POA; Micropollutants.

* Estudante de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Estadual da Paraíba; Campina Grande, PB; Email: italo.leite@aluno.uepb.edu.br

1 INTRODUÇÃO

O setor industrial proporcionou uma série de benefícios à humanidade. No entanto, junto com estes benefícios, a produção de resíduos industriais apresenta efeitos adversos e consequentemente a contaminação do meio ambiente a uma taxa alarmante. Todos os dias, grandes quantidades de resíduos industriais são lançadas no meio ambiente, causando graves problemas ecológicos (MAHMOOD et al., 2019). Diversas substâncias tóxicas são geradas por uma grande variedade de processos industriais (químicos, farmacêuticos, têxteis, entre outros), hospitais, clínicas e por outras atividades humanas.

Uma enorme carga de doenças está associada a higiene, saneamento e abastecimento de água deficientes, em que globalmente, cerca de 2,4 milhões de mortes (4,2% de todas as mortes) poderiam ser evitadas anualmente se todos tivessem saneamento e água potável de qualidade (BARTRAM; CAIRNCROSS, 2010). Nos ecossistemas aquáticos são lançados efluentes de origem doméstica, industrial e de aterros sanitários, compostos de várias substâncias químicas que provocam efeitos nos corpos hídricos sem tratamento, ou provenientes de estações de tratamento com tecnologias ineficientes para redução de substâncias químicas.

Um grande número de compostos farmacêuticos de diferentes classes é consumido anualmente em todo o mundo. Esses medicamentos incluem antipiréticos, analgésicos, reguladores de lipídios do sangue, antibióticos, antidepressivos, agentes quimioterápicos e anticoncepcionais. Após a administração, esses compostos são parcialmente metabolizados e excretados na urina e nas fezes e, posteriormente, entram nas estações de tratamento de esgoto (ETE's), onde são tratados juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos contidos nas águas residuais (TAMBOSI et al., 2010). Também são reportados em águas de abastecimento (ETA's) e em outras matrizes ambientais tais como solo, sedimento e águas naturais em concentrações na faixa de ng.L^{-1} (RODRÍGUEZ-GIL et al., 2010). Esses contaminantes atingem as águas superficiais por uma variedade de mecanismos, incluindo o descarte de esgoto sanitário sem tratamento, o chorume proveniente de aterros sanitários, na lixiviação de solos agrícolas contaminados, e devido à incompleta remoção de muitos compostos químicos em estações de tratamento. No entanto, a principal via de contaminação do meio ambiente desses microcontaminantes é o lançamento de esgotos *in natura* e tratado (AQUINO et al., 2013).

A prevalência de antibióticos em uma concentração baixa pode promover a seleção de genes de resistência a antibióticos (ARG's) e bactérias resistentes a antibióticos (ARB) (BERENDONK et al., 2015; QIN et al., 2020a; 2020b). Os resíduos de antibióticos têm causado grandes riscos de toxicidade aguda e crônica e sérios danos à saúde humana.

Nos últimos anos, os processos de oxidação avançados (POA's) têm recebido especial atenção, foram publicadas diferentes análises sobre POA aplicados para remover poluentes emergentes, revisões dedicadas à descrição de técnicas de POA aplicadas a classes específicas de compostos emergentes, como aditivos à gasolina, citostáticos, alquilfenóis, corantes orgânicos e compostos farmacêuticos (WU et al., 2020).

Os POA's envolvem a geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) os quais são altamente oxidantes e destroem as moléculas orgânicas de baixa biodegradabilidade presentes em águas contaminadas com boa capacidade de degradação em curto tempo (PALÁCIO et al., 2012).

Os antibióticos, da classe das oxitetraciclina (OTC), em formulações veterinárias possuem uma ampla aplicação, e é considerado um grande poluidor pela premissa de que cerca de 20 a 90% da quantidade administrada não seja utilizada pelo organismo, sendo excretada de forma inalterada na urina e nas fezes. Esse princípio ativo pode ser utilizado em aves, gado e na criação de peixes como bactericidas nas infecções e como promotores de crescimento dos animais. Ainda podendo-se verificar seu uso no manejo de alimentos vegetais para otimização de crescimento e produtividade (ZHANG et al., 2014; ZHAO-JUN et al., 2019).

Portanto, é imperativo o desenvolvimento de tecnologias válidas para eliminar completamente os antibióticos da água. Dessa forma, este trabalho busca analisar uma alternativa viável e de baixo custo, para remoção do antibiótico, mais precisamente, as OTC, tendo em vista que eles são altamente poluidores. Desse modo, contribuindo para uma melhor qualidade das águas, bem como melhoria da qualidade de vida da população, analisando a aplicabilidade dos processos oxidativos avançados, através da fotocatalise heterogênea, utilizando o catalisador dióxido de titânio e radiação UV, como tecnologia tratamento em amostras aquosas, contaminadas pelo antibiótico oxitetraciclina, a fim de reduzir os riscos de problemas de saúde na população, em relação a influência de vários parâmetros como pH, carga do catalisador, intensidade de radiação, sobre a redução da concentração do contaminante, consequentemente, a redução da carga poluidora.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Contaminantes emergentes

Os contaminantes emergentes são um grupo de poluentes naturais e produtos químicos sintéticos ou quaisquer microrganismos que não monitorados no meio ambiente, mas têm alto potencial de causar danos ambientais e são suspeitos de causar efeitos nocivos aos ecossistemas e à saúde humana (GEISSEN et al., 2015). O termo contaminantes emergentes é frequentemente usado para se referir a compostos não considerados ou detectados anteriormente no meio ambiente, mas agora mais amplamente encontrados em matrizes aquáticas, solo ou ar, não regulamentados e suspeitos de preocupação, mesmo que também haja efeitos adversos na biota e nos seres humanos. espécies quando presentes em baixas concentrações no ambiente, na ordem de ng.L^{-1} e $\mu\text{g.L}^{-1}$ (BARROS, 2014). Isso inclui categorias de substâncias, como produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (por exemplo, protetores solares), hormônios, alquilfenóis e seus derivados, drogas ilícitas, sucralose e outros adoçantes artificiais, pesticidas; subprodutos de processos de desinfecção de água (DPB, desinfecção de produtos); chama bromada retardantes; compostos perfluorados; siloxanos; benzotriazoles; ácidos naftênicos; percloratos; dioxinas; nanomateriais; líquidos iônicos e microplásticos.

2.2 Fármacos

Os fármacos pertencem a uma das classes de contaminantes emergentes mais estudadas em todo o mundo (sendo a segunda mais estudada no Brasil), pois são constantemente lançados no ambiente em grandes quantidades, além de serem produzidos com a finalidade de apresentarem efeitos biológicos. Muitos são persistentes e lipofílicos, podendo ser bioacumulados, outros são parcialmente metabolizados pelo organismo e seus metabólitos, lançados no ambiente, também podem causar efeitos à biota e ao homem (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Os fármacos são classificados como resíduos do grupo B, englobando as substâncias químicas que poderão apresentar risco à saúde pública ou ao meio ambiente, dependendo de suas características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade, conforme a NBR 10.004/04 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004; CARVALHO FILHO, 2018).

Em agosto de 2010, o Congresso Nacional promulgou a Lei n.º 12.305, instituindo, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010). Nela, foram estabelecidas as diretrizes

relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos no Brasil, com vistas à gestão integrada e ao gerenciamento ambientalmente adequado desses resíduos (BALBINO, 2017).

Contudo, para estabelecimentos que geram resíduos de saúde, fez-se necessário a elaboração de um Plano de Gerenciamento de Resíduos de Serviços de Saúde (PGRSS) que, conforme determina na Resolução do CONAMA nº 358, de 29 de abril de 2005 (BRASIL, 2005), trata-se de um documento que descreve as ações a serem elaboradas no manejo. Embora farmácias e distribuidores de medicamentos sejam obrigados a elaborar o PGRSS em seus estabelecimentos, e possuem obrigação legal de recolher os fármacos que sobram dos produtos que vendem, prática esta chamada de logística reversa, que em alguns casos ainda não é realizado na prática, o que colabora com o descarte incorreto de medicamentos no meio ambiente. Cabe ressaltar que os fármacos vencidos ou em desusos são descartados por grande parte da população no lixo comum ou em rede pública de esgoto, não passando dessa forma por nenhum tipo de tratamento prévio e destinação correta.

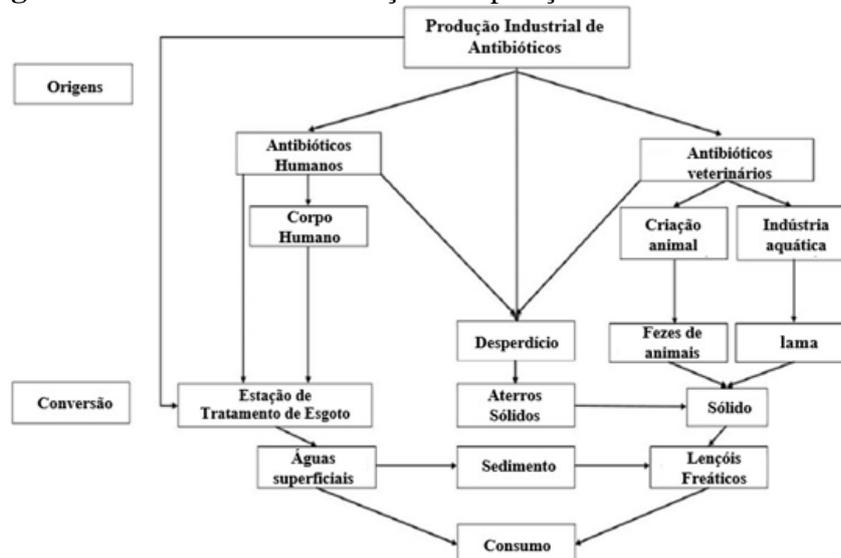
Outra forma dos fármacos estarem presentes no meio ambiente é depois de ingerido, no qual, esses compostos são parcialmente metabolizados e excretados na urina e fezes, e subsequentemente entram nas ETEs, onde são tratados, juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos do efluente (CARVALHO FILHO et al., 2018).

Diante disso a grande preocupação em relação à sua presença na água são os potenciais efeitos adversos para a saúde humana, animal e de organismos aquáticos. Alguns grupos de fármacos merecem uma atenção especial, entre eles, estão os antibióticos.

Existem três principais fontes de poluição por antibióticos. A primeira fonte é o antibiótico expirado não usado na instituição médica. Em segundo lugar, as instituições médicas descartam os antibióticos de forma irregular. Em terceiro lugar, o excremento de paciente também carrega antibióticos metabolizados (ZHENG, 2012).

Esses antibióticos não usados são descarregados em meio ambiente por meio da rede coletora de esgoto urbano. Com isso, os antibióticos em águas residuais tratadas se infiltram em solos e águas superficiais, e entra nas águas subterrâneas indiretamente (Figura 1). Contudo, ao entrar no sistema de tratamento de esgoto urbano a tecnologia de tratamento de esgoto existente não consegue removê-los completamente. O tratamento bioquímico de águas residuais no crescimento microbiano tem um forte efeito inibitório, então os antibióticos são de difícil degradação (DAI et al., 2019).

Figura 1 – Rotas de contaminação e exposição humana aos antibióticos



Fonte: Adaptado de DAI et al., 2019.

As fontes principais de contaminação segundo Scaria; Anupama e Nidheesh (2021) dos antibióticos nas matrizes ambientais são as indústrias farmacêuticas, hospitais, consumo humano e uso veterinária. Já para Burke et al., (2016) a pecuária e as atividades agrícolas são as principais fontes de contaminação.

2.2.1 Tetraciclinas (TCs)

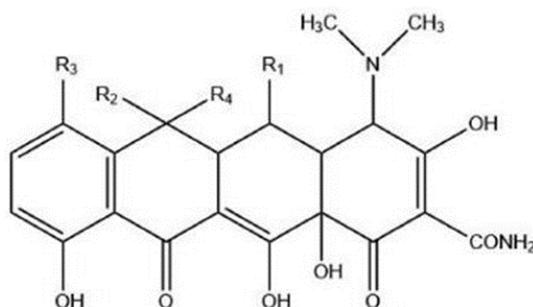
O consumo global de antibióticos por humanos teve um aumento de 65% de 2000 a 2015 (de 21,1 para 34,8 bilhões de doses diárias). Seguindo a mesma tendência, estima-se que o consumo aumente para 200% em 2030 (KLEIN et al., 2018).

Os antibióticos da série de tetraciclina são uma das classes significativas de contaminantes emergentes que são extensivamente e cada vez mais usados em humanos e veterinários, são o segundo grupo de antibióticos produzidos e mais consumido no mundo. São de amplo espectro, exibindo atividade em bactérias gram-positivas e gram-negativas, parasitas protozoários, atiporganismos físicos como micoplasmas, clamídias e riquetsias (FUOCO, 2012).

As TCs são classificadas em vários grupos, a primeira geração são os que ocorrem naturalmente, drogas incluindo tetraciclina (TC), clortetraciclina (CTC), oxitetraciclina (OTC) e demeclociclina. A segunda geração são os semi-tetraciclina sintéticas, como linfeticiclina, metaciclina, minociclina, rolitetraciclina e doxiciclina (DC). A terceira geração é obtida da síntese total, por exemplo: tigeciclina, que é uma subclasse de glicilciclina. Por último, existe uma classe de tetraciclina mais recentes que inclui ervaciclina, sareciclina e omadaciclina (FUOCO, 2012; SCARIA; ANUPAMA; NIDHEESH, 2021).

As TCs têm propriedades físico-químicas semelhantes, como estrutura química e peso molecular semelhantes. A TC consiste principalmente em quatro carbociclos, que contém grupo dimetilamino ($N(CH_3)_2$), grupo acilamino ($CONH_2$), grupo hidroxila fenólico ($C-OH$), um grupo cetona ($C=O$) e um sistema de ligação dupla conjugado do grupo enol ao mesmo tempo (Figura 2). TC é uma espécie de ácido fraco quaternário, existem quatro tipos de formas em solução aquosa. Quando o pH é inferior a 3,3, o grupo dimetilamino na estrutura molecular do TC é protonado, principalmente na presença de cátion TCH_3^+ (DAI et al., 2019).

Figura 2 – Fórmula estrutural das tetraciclinas



Fonte: DAI et al., 2019.

Cerca de 69-86% dos antibióticos de TCs são excretados pela urina e fezes do corpo humano e animais, no qual esses foram liberados no ambiente de forma ativa (DAI et al., 2019). TC tem um alto grau de hidrofiliabilidade e baixa volatilidade, com persistência significativa no meio aquático. O uso impróprio de TC representa uma ameaça à saúde humana e à segurança ecológica. A TC transportado nas fezes entra em contato com o solo e posteriormente penetra nas águas superficiais. Atualmente, o controle do ambiente de água subterrânea ainda não é

perfeito, dessa forma, entrando na água subterrânea é difícil de detectar. Portanto, é imperativo estudar a fonte de TC e sua poluição nas águas (PRIYA, 2015).

No Brasil, a oxitetraciclina contida na fórmula comercial de terramicina, utilizada pelos seres humanos e veterinário. No uso veterinário é registrado para o controle de diarreia, enterite, cólera de aves, febre tifóide, pullorose e doenças respiratórias em gado, ovelhas, cabras, porcos, aves e coelhos (MACHADO et al., 2016).

2.3 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os POA's mostraram boa eficiência para eliminar produtos químicos e contaminantes microbianos na água. Além disso, os POA's fornecem uma estratégia para combinar dois processos em uma etapa de tratamento: desinfecção e descontaminação, o que melhora ainda mais a relação custo-benefício do tratamento (TSYDENOVA; BATOE; BATOEVA, 2015; XIU-WEI et al., 2021). O principal processo na maioria dos POAs é a geração in-situ de espécies altamente reativas, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o radical superóxido (O_2^-) e o sulfatoradical (SO_4^-) que pode destruir poluentes orgânicos e patógenos (KRÝSA et al., 2018). Atualmente, os processos baseados em radicais hidroxila são os tratamentos mais estudados entre vários POA's. O radical hidroxila tem maior potencial de oxidação do que outros desinfetantes/oxidantes comuns, como o ozônio, cloro e dióxido de cloro (WANG; WANG, 2018; XIU-WEI et al., 2021).

Os POAs são processos geradores de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que apresentam potencial de oxidação de 2,8V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, conferindo-lhe características de espécies altamente oxidantes em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (NASCIMENTO et al., 2017).

Na degradação de uma espécie orgânica genérica, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) oxida a espécie orgânica por abstração de hidrogênio, originando o radical orgânico que, em seguida, pela adição de oxigênio, forma o radical orgânico peróxido. Dessa maneira, as reações em cadeia são iniciadas por estes intermediários, gerando radicais secundários, intermediários mais oxidados. Após sucessivas etapas, na presença de oxigênio (O_2), são produzidos água, sais orgânicos e dióxido de carbono (CO_2) (ARAÚJO et al., 2016).

2.3.1 Fotocatálise heterogênea

Fotocatálise é definida como a aceleração de uma reação fotoquímica pela presença de um semicondutor que é ativado pela absorção de radiação com energia acima de seu bandgap. O termo heterogêneo refere-se ao fato de que os contaminantes estão presentes em uma fase de fluido, enquanto o catalisador está em a fase sólida (CORREA; FRANCO; GONZALÉZ, 2019). O uso de catalisadores sólidos no tratamento de água e esgoto é baseado na ciência da catálise heterogênea envolvendo cinco etapas da reação: (1) difusão de reagentes para a superfície de catalisador, (2) adsorção de reagentes na superfície, (3) reação na superfície, (4) dessorção de produtos da superfície e (5) difusão de produtos dessorvidos. Os metais nobres (por exemplo, Ir, Pd, Pt, Rh e Ru) e óxidos de metal de diferentes metais como Cu, Mn, Co, Cr, V, Ti, Bi e Zn foram comumente usados como catalisadores heterogêneos. Os catalisadores são imobilizados em suportes, que podem ser classificados por sua natureza, em orgânicos e inorgânicos. As tarefas de os suportes são para: (1) aumentar a área de superfície do catalisador material, (2) diminuir a sinterização e (3) controlar a vida útil de catalisadores (SIEVERS, 2011).

Os semicondutores que atuam como fotocatalisadores participam de reações que envolvem a foto-excitação dessas partículas de semicondutor por radiação UV, fazendo com que o elétron da banda de valência (BV) seja transferido para a banda de condução (BC), resultando na criação de vacâncias (h^+) na banda de valência e elétrons na banda de condução (NASCIMENTO et al., 2017).

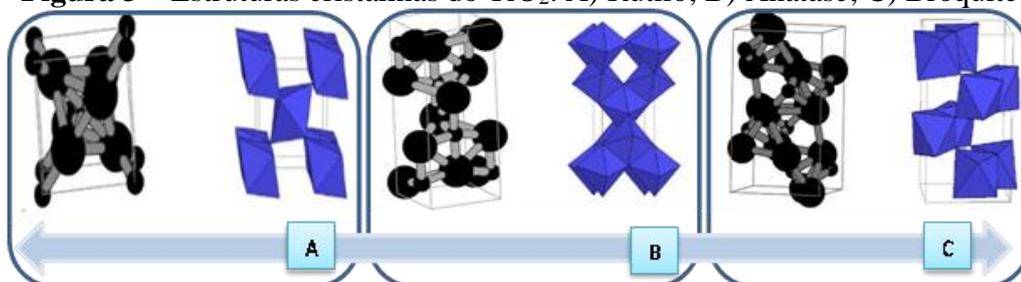
2.3.2 *Fotocatalisadores*

Os catalisadores podem ser classificados de acordo com a sua condutividade elétrica e podem ser: condutores, semicondutores e não condutores. Porém o grupo que possui maior atividade fotocatalítica são os semicondutores, devido apresentar a separação entre as bandas (BV e BC) (NASCIMENTO et al., 2017).

Entre os diferentes semicondutores, o dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e sulfeto de cádmio (CdS) são os fotocatalisadores mais populares e bem-sucedidos com boa fotossensibilidade e estabilidade química. Eles são atóxicos e de baixo custo. No entanto, eles sofrem de algumas limitações relativas à óptica e propriedades eletrônicas (NASCIMENTO et al., 2017; KHAKI et al., 2017).

Por causa de sua grande atividade fotocatalítica, o dióxido de titânio (TiO_2) tem-se transformado no catalisador comercial mais utilizado, apresentando elevada atividade fotocatalítica como fotogerador de vacâncias altamente oxidantes e com fotogeração de elétrons por redução suficiente para a produção de superóxido de dióxido de oxigênio. Outros fatores também reforçam suas vantagens, tais como baixo custo de aquisição, não toxicidade, a insolubilidade em água, a foto-estabilidade, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar. O TiO_2 pode ser encontrado em três modificações cristalinas: anatase, brookite e rutilo (Figura 3) (NASCIMENTO et al., 2017). As três formas ocorrem naturalmente, porém o rutilo é mais comum e todas podem ser separadas sinteticamente. Segundo Abreu (2008) a estrutura cristalina do TiO_2 que apresenta maior atividade fotocatalítica é a estrutura anatase, uma vez que esta é termodinamicamente menos estável que a estrutura do rutilo.

Figura 3 – Estruturas cristalinas do TiO_2 : A) Rutilo; B) Anatase; C) Broquite



Fonte: Adaptado de DIEBOLD, 2003.

3 METODOLOGIA

3.1 Processo oxidativo avançado indicado para a degradação

Os processos oxidativos avançados sempre foram objeto de estudo em águas residuais, demonstrando ser uma importante escolha para degradação de compostos farmacêuticos pela alta capacidade de degradação em tempos reduzidos, diminuindo ou anulando os impactos ambientais, através da identificação de viabilidade da aplicação de um processo oxidativo que seja feito de forma eficiente.

Os processos de oxidação avançados (POA's) são processos de oxidação que utilizam os radicais hidroxila, destacando o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) que possui alto grau de influência no oxidante final e pode promover a degradação e remediação de vários contaminantes orgânicos em pouco tempo (VALLEJO et al., 2015). São métodos altamente eficazes que aceleram o processo de oxidação que podem ser combinados com catalisador ou irradiação ultravioleta (UV) para oferecer um tratamento poderoso de águas residuais.

O POA em estudo é caracterizado em sistemas homogêneos e heterogêneos, conforme apresentado a seguir.

Tabela 1 – Principais tipos de processos oxidativos avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton	Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ / O ₂ /UV)
Sem irradiação	O ₃ /HO O ₃ / H ₂ O ₂ Reativo de Fenton	O ₃ /catalisador

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

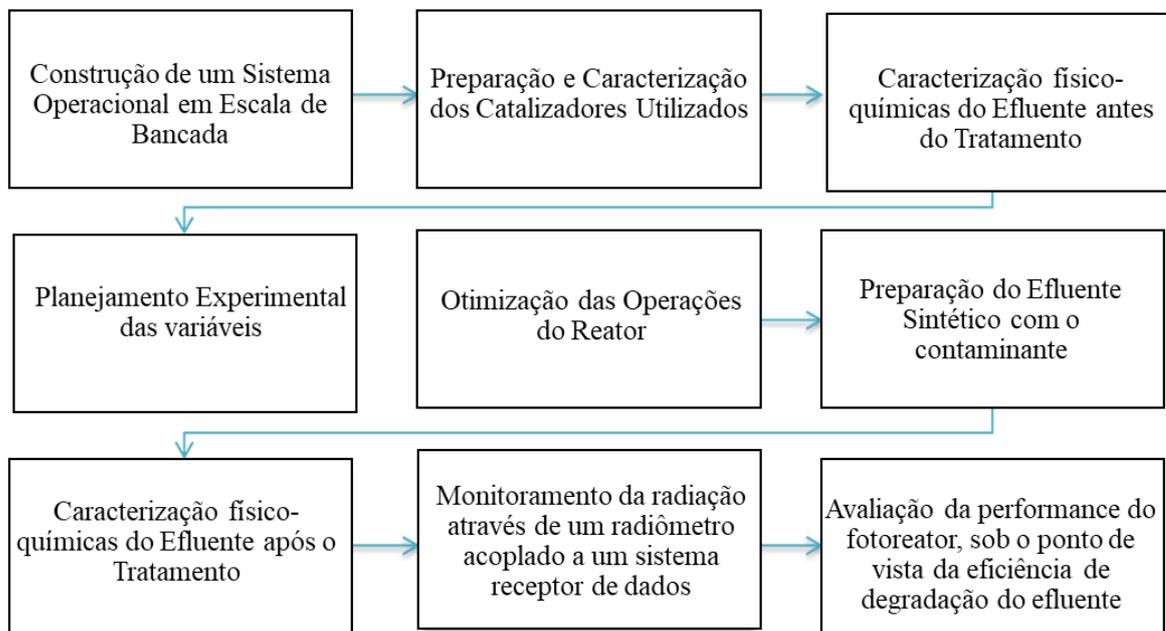
3.2 Local de realização do trabalho

O trabalho foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

3.3 Etapas metodológicas

A metodologia do trabalho seguiu as etapas esquematizadas na Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma das etapas metodológicas



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

3.4 Descrição da unidade experimental

O presente estudo foi executado em câmara fotocatalítica fechada, cujo interior possui lâmpadas germicidas de UV-C e agitadores magnéticos para homogeneização de efluentes sintéticos contidos em Becker de vidro. Na Figura 5 tem-se uma representação do arranjo experimental.

Figura 5 – Arranjo experimental de um reator fotocatalítico de bancada



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

3.5 Curva padrão e ensaio para determinação da oxitetraciclina

O método escolhido foi o proposto por Rufino et al. (2010) que originalmente é aplicado para a mensuração da tetraciclina. Como a oxitetraciclina é um dos constituintes do grande grupo das tetraciclinas, se faz necessário apenas a determinação de qual comprimento de onda se tem o maior valor de absorbância com a utilização dos mesmos componentes químicos da metodologia original.

O medicamento utilizado para o ensaio foi oxitetraciclina da marca DESVET em pó solúvel, encontrado na concentração de 82,50 g de oxitetraciclina para 100 g de massa do produto.

Para a realização do ensaio foi feita uma solução estoque contendo 1000 mg.L⁻¹ de concentração do medicamento (OTC) com volume final de 100 mL para ser utilizado na preparação das diluições que permitiu a varredura do comprimento de onda e construção das curvas de calibração, no qual se utilizou 0,12 g do medicamento.

3.5.1 Determinação da curva padrão

Para o procedimento de determinar a curva padrão da oxitetraciclina foram feitas 10 diluições, da mais concentrada com 20 mg.L⁻¹ até a menos concentrada com 2 mg.L⁻¹ do medicamento, utilizando a solução estoque como concentração inicial e foi feito intervalo de 2 em 2 (mg.L⁻¹).

3.6 Preparação da amostra

O medicamento utilizado para o ensaio foi oxitetraciclina-OTC da marca DESVET em pó solúvel, encontrado na concentração de 82,50 g de OTC para 100 g de massa do produto. Primeiramente foi feita uma solução estoque contendo 1000 mg.L⁻¹ de OTC para a preparação da diluição. No ensaio é utilizado uma concentração de 15 mg.L⁻¹. Após isso, prepara-se o volume contendo a OTC de 15 mg.L⁻¹ com as quantidade de TiO₂ e Ag-TiO₂ (catalisadores), assim como regulagem do pH de acordo com o planejamento experimental e levado para uma

câmara fotocatalítica (lâmpadas UV e agitador) para análise da degradação do fármaco ao decorrer do tempo (0 - 180 min.).

3.7 Remoção dos catalisadores - Decantação e centrifugação

Após retirada das amostras da câmara fotocatalíticas, essas eram levadas para a geladeira por 24 h em decantação. Após isso, é retirado o sobrenadante e colocados em outros tubos de ensaio e levadas para serem centrifugadas em uma rotação de 2500 rpm por 20 min. É retirado novamente o sobrenadante e centrifugado mais uma vez na mesma rotação e mesmo tempo até obter uma cor límpido.

3.8 Preparação dos reagentes utilizados no ensaio para a realização da leitura

- Solução de cloramina-T trihidratada (6% m/v): É preparado com 6 g do sólido em balão volumétrico de 100 mL com água destilada (leve aquecimento no agitador magnético). Em que pode ser mantido em refrigerador a 4 °C por no máximo uma semana;
- Solução de Na₂CO₃ (1% m/v): É preparado com 1g do sólido em balão volumétrico de 100 mL com água destilada.

3.9 Método proposto por Rufino et al. (2010) para a mensuração da tetraciclina

Coloca-se 2,5 mL de Cloramina-T (6%) e 0,7 mL de bicarbonato de sódio Na₂CO₃ (1% m/v) em 6,8 mL da amostra em um tubo de ensaio e espera-se 15 min para a reação, após isso é feito a leitura no equipamento espectrofotômetro de luz visível (por meio da absorbância).

3.10 Caracterização físico-química do efluente

A caracterização físico-química do efluente foram realizadas antes, durante e após o tratamento. Os parâmetros analisados e a sua metodologia. As análises físico-químicas foram realizados no LAPECA/DESA/CCT/UEPB dos parâmetros pH, condutividade, elétrica e temperatura seguindo as metodologias estabelecidas pelo APHA (2012), por sua vez, a concentração de oxitetraciclina seguiu a metodologia proposta por Rufino et al. (2010).

3.11 Planejamento experimental fatorial 2^K

Para este estudo, utilizou-se as etapas do planejamento experimental conforme descrito por Montgomery (2012) na tabela 3: (i) Escolha dos fatores de influência e das faixas de valores em que esses fatores serão avaliados; (ii) Execução dos experimentos; (iii) Análise dos resultados; (iv) Elaboração das conclusões e recomendações a partir das análises dos resultados.

Tabela 2 – Valores dos fatores determinantes nos experimentos para carga de TiO₂

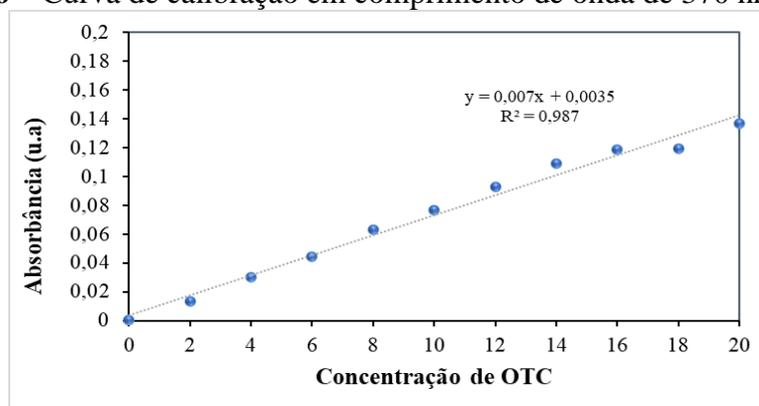
Fatores	Níveis		
	-1	0	1
Carga de TiO ₂ (g.L ⁻¹)	0,5	0,75	1,0
pH	5,0	7,0	9,0
Tempo (min)	0-180	0-180	0-180

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A curva padrão dos dados para o comprimento de onda de 370 nm (Figura 6) obteve um resultado linear com coeficiente de determinação $R=0,9939$ e um bom ajuste que demonstra a capacidade de explicação de 99,39% de variabilidade dos dados pelo modelo gerado.

Figura 6 – Curva de calibração em comprimento de onda de 370 nm da OTC



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

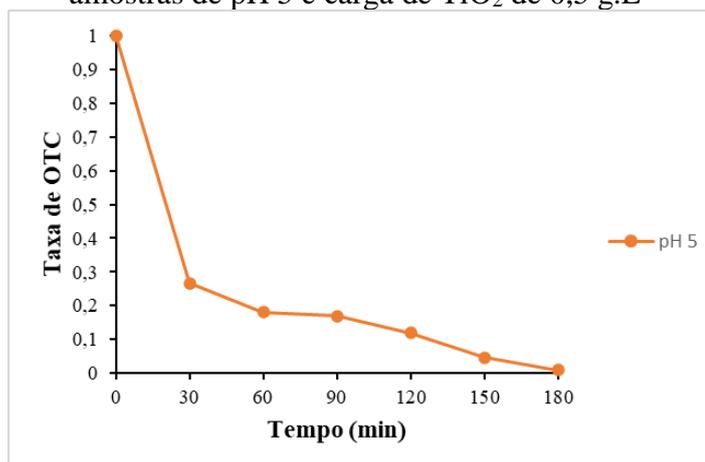
A Tabela 5 e Figura 12 apresentam os resultados obtidos para os ensaios com pH 5 e carga de TiO_2 de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ durante 180 min.

Tabela 3 – Dados coletados das amostras de pH 5 e carga de TiO_2 de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$

Tempo (min)	Absorbância final	C(t)	Degradação de OTC	Taxa de OTC
0	0,087	13,19355	0	1
30	0,027	3,516129	0,733496333	0,266503667
60	0,020	2,387097	0,819070905	0,180929095
90	0,019	2,225806	0,831295844	0,168704156
120	0,015	1,580645	0,880195599	0,119804401
150	0,009	0,612903	0,953545232	0,046454768
180	0,006	0,129032	0,990220049	0,009779951

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Figura 7 – Degradação de oxitetraciclina em comprimento de onda de 370 nm da OTC para amostras de pH 5 e carga de TiO_2 de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

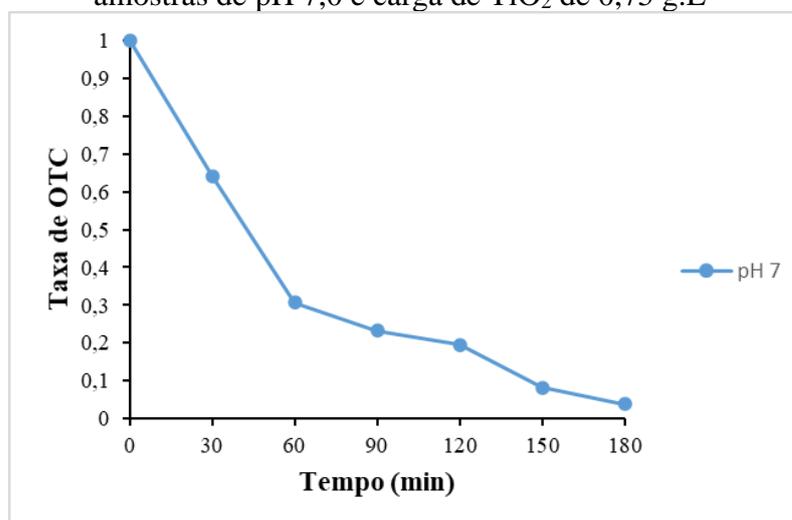
A Tabela 6 e Figura 11 apresentam os resultados obtidos para os ensaios com pH 7,0 e carga de TiO_2 de $0,75 \text{ g.L}^{-1}$ durante 180 min.

Tabela 4 – Dados coletados das amostras de pH 7,0 e carga de TiO_2 de $0,75 \text{ g.L}^{-1}$

Tempo (min)	Absorbância final	C(t)	Degradação de OTC	Taxa de OTC
0	0,050	7,209677	0	1
30	0,034	4,629032	0,357941834	0,642058166
60	0,019	2,209677	0,693512304	0,306487696
90	0,016	1,672043	0,76808352	0,23191648
120	0,014	1,403226	0,805369128	0,194630872
150	0,009	0,596774	0,917225951	0,082774049
180	0,007	0,274194	0,96196868	0,03803132

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Figura 8 – Degradação de oxitetraciclina em comprimento de onda de 370 nm da OTC para amostras de pH 7,0 e carga de TiO_2 de $0,75 \text{ g.L}^{-1}$



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

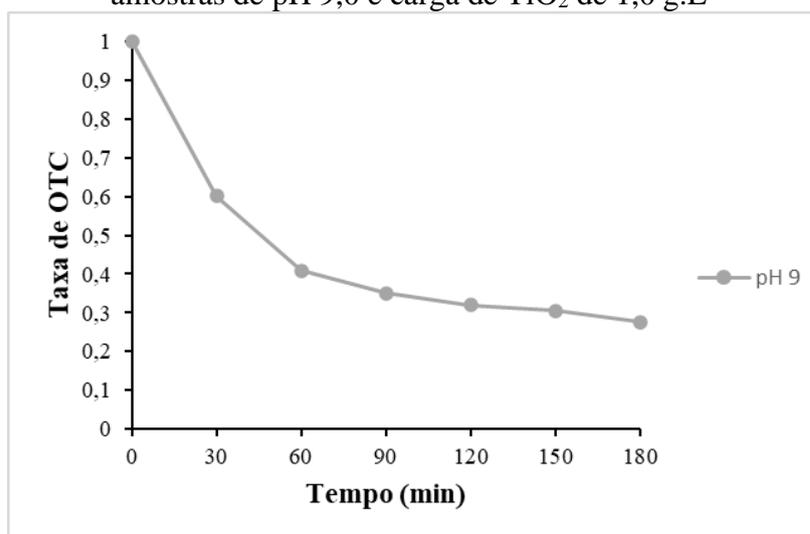
A Tabela 7 e Figura 12 apresentam os resultados obtidos para os ensaios com pH 9,0 e carga de TiO_2 de 1 g.L^{-1} durante 180 min.

Tabela 5 – Dados coletados das amostras de pH 9,0 e carga de TiO_2 $1,0 \text{ g.L}^{-1}$

Tempo (min)	Absorbância final	C(t)	Degradação de OTC	Taxa de OTC
0	0,073	10,91935	0	1
30	0,046	6,564516	0,398818316	0,601181684
60	0,033	4,467742	0,59084195	0,40915805
90	0,029	3,822581	0,649926145	0,350073855
120	0,027	3,5	0,679468242	0,320531758
150	0,026	3,33871	0,694239291	0,305760709
180	0,024	3,016129	0,723781388	0,276218612

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

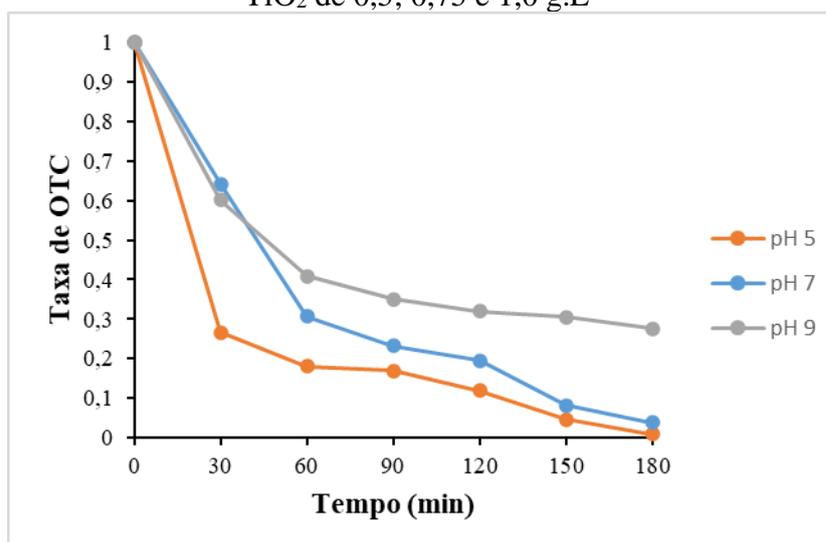
Figura 9 – Degradação de oxitetraciclina em comprimento de onda de 370 nm da OTC para amostras de pH 9,0 e carga de TiO_2 de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

A Figura 13 apresenta o comparativo dos resultados das amostras em relação das variáveis pH, carga e tempo.

Figura 10 – Comparativo das curvas da degradação de oxitetraciclina em comprimento de onda de 370 nm da OTC para amostras de pH 5,0, 7,0, e 9,0 com suas respectivas cargas de TiO_2 de 0,5; 0,75 e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$



Fonte: Elaborada pelo autor, 2022.

Os sistemas convencionais de tratamento de águas residuais têm sérias deficiências que podem ser tratadas pelos POA's em que apresentam uma rápida taxa de reação para o tratamento de águas residuais, pelo uso de radical hidroxil ($\bullet \text{OH}$), como observado nos resultados das amostras com pH de valor 5 e carga de TiO_2 (dióxido de titânio) no valor de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ é a que apresenta a maior taxa de degradação de oxitetraciclina em relação ao tempo, obtidos através das variações das absorvâncias analisadas para a presença do fármaco, destacando grande taxa de degradação nos tempos de 30 e 60 min, bem como apresenta a maior degradação final ao tempo de 180 min em relação as outras amostras de pH 7 e 9, com respectivas cargas de TiO_2 0,75 e 1 g.L^{-1} . Portanto é um processo dependente da dosagem, em

que as quantidades apropriadas de moléculas (\bullet OH) são formadas para atingir o nível desejado de tratamento.

O dióxido de titânio (TiO_2) é o catalisador mais utilizado para aplicação investigada de todos os materiais de óxido de metal (como ZnO , CeO_2 e SnO_2) devido à sua alta estabilidade, atividade fotocatalítica, não toxicidade e biocompatibilidade (ZHAO-JUN et al., 2019). Sendo as principais séries de aplicações do TiO_2 na fotocatalise: purificação da água e do ar; antibacteriano; anticancerígeno; autolimpeza.

Uma das limitações dos POA's é que sua utilização não é adequada em substâncias tóxicas que resistem ao ataque do radical hidroxil (\bullet OH), pois os processos oxidativos avançados envolvem a geração de radicais hidroxilas, tornando o processo ineficiente.

5 CONCLUSÃO

Os POA's são um conjunto de técnicas promissoras para o tratamento de contaminantes persistentes e tóxicos, tendo grande aplicação para o tratamento de águas residuárias. Destacando atuação da fotocatalise heterogênea com TiO_2 que apresenta forte atividade fotocatalítica e alta estabilidade com uma rápida taxa de reação pelo uso de radical hidroxilo na transformação de compostos orgânicos em compostos inorgânicos mais simples e estáveis, eliminando a necessidade de outro estágio de tratamento, sendo uma etapa indispensável, pois reduz os problemas ambientais associados e melhoria da saúde pública, principalmente devido a toxicidade.

Porém, a aplicação destas tecnologias ainda demanda de mais estudos, uma vez que desenvolver e aperfeiçoar reatores em escala industrial ainda representa um dos grandes problemas para a implantação destes processos pelos altos custos devido ao uso de produtos químicos caros, consumo de energia e a formação de subprodutos recalcitrantes desconhecidos que, em alguns casos, podem ser muito mais tóxicos do que os compostos originais.

Com os resultados experimentais das amostras é possível afirmar que quanto mais o pH da amostra se aproxima da condição básica e menor a carga de TiO_2 , maior será a taxa de degradação da oxitetraciclina, se destacando as amostras com pH de valor 5 e carga de TiO_2 no valor de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, no qual apresenta a maior taxa de degradação de oxitetraciclina em relação ao tempo com grandes taxas de degradação nos tempos de 30 e 60 min, bem como apresenta a maior degradação final ao tempo de 180 min em relação as outras amostras de pH 7 e 9, com respectivas cargas de TiO_2 $0,75$ e 1 g.L^{-1} .

6 REFERÊNCIAS

ABREU, C. R. F. **Estudo das possibilidades da aplicação de fotocatalise em processos de produção têxtil, aplicação de TiO₂ nanoestruturado dopado com metais de transição.** Dissertação de Mestrado, UBI. 2008.

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 22 ed. Washington: APHA, 2012,1203p.

AQUINO, S.F., BRANDT, E.M.F., CHERNICHARO, C.A., **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura.** *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental.* Vol.18, n.3. jul/set 2013. p.187-204.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C; MALPASS, G. R. P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** *Revista Ambiente & Água.* v.11, n.2. 2016.

BALBINO, M. L. C.; BALBINO, E. C. **O descarte de medicamentos no Brasil: Um olhar socioeconômico e ambiental do lixo farmacêutico.** *Revista Brasileira de Estudos Jurídicos – Faculdades Santo Agostinho,* v. 7, n. 1, p. 87-100, 2017.

BARROS, A. L. de. **Estudos de degradação de fármacos em meio aquoso por processos oxidativos avançados.** 2014. 100 f. Tese (Doutorado em Química). Departamento de química analítica e físico-química. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza – CE. 2014.

BARTRAM J, CAIRNCROSS S. **Hygiene, sanitation, and water: forgotten foundations of health.** *PLoS Med.* (2010)

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução n.º 358, de 29 de abril de 2005.** Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências. Brasília, DF, Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 4 de maio 2005.

BRASIL, Lei N° 12.305 de 02 de agosto de 2010 - **Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).** Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a lei n. 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providencias. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília-DF.

BERENDONK, T., MANAIA, C., MERLIN, C. **Tackling antibiotic resistance: the environmental framework.** *Nat Rev Microbiol* 13, 310–317 (2015).

BURKE, V., RICHETER, D., GRESKOWIAK, J., MEHRTENS, A., SCHULZ, L., MASSMANN, G., 2016. **Occurrence of antibiotics in surface and groundwater of a drinking water catchment area in Germany.** *Water Environ. Res.* 88, 652–659.

CARVALHO FILHO, J. A. A.; ALBUQUERQUE, T. B. V.; SILVA, N. B. N; FREITAS, J. A.; PAIVA, A. L. R. **Gestão de resíduos farmacêuticos, descarte inadequado e suas**

consequências nas matrizes aquáticas. Revista Brasileira de Meio Ambiente. v. 4, p.228- 240. 2018.

DAI, Y.; LIU, M.; JINGJING L.; SHENGSHU Y.; YUE S.; QIYA, S.; WENSI, W.; LU L.; KEXIN Z.; JIAYI X.; WENLEI Z.; ZHAOYUE, H.; YAHAN Y.; YUEWEN, G.; ZHIHUA, L. **A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater.** Revista Separation Science and Technology. V. 55. p. 1005-1021. 2019.

DIEBOLD, U. **The surface science of titanium dioxide.** Revista Surface science reports, 48, 53-229. 2003.

FUOCO, D., **Classification framework and chemical biology of tetracycline-structurebased drugs.** Antibiotics 1, 1–13. 2012.

KHAKI, M. R. D.; SHAFEEYAN, M. S.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. **Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review.** Revista Journal of Environmental Management. v.198, p. 78-94. 2017.

Lei Nº 12305/2010 - "**Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.**" - Data da legislação: 02/08/2010 - Publicação DOU, de 03/08/2010.

MACHADO, A. A.; AMÉRICO-PINHEIRO, J.H.P.; CARRASCHI, S.P.; CRUZ, C.; MACHADO NETO, J. G. **Toxicidade aguda e risco ambiental do antibiótico oxitetraciclina para tilápia (*Oreochromis niloticus*), *Daphnia magna* e *Lemna minor*.** Revista Arquitetura Bras. Med. Vet. Zootec. V. 68, n.5, p.1244-1250. 2016.

MAHMOOD, Q., SHAHEEN, S., BILAL. **Chemical pollutants from an industrial park in Pakistan: a threat to environmental sustainability.** Appl Water Sci 9, 47 (2019).

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

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros.** Rio de Janeiro: LTC, 2012.

NASCIMENTO, R. F.; NETO, E. F. A.; RIBEIRO, J. P.; OLIVEIRA, A. G.; BARROS, F. G. E-book. **Processos Oxidativos Avançados - Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais.** Livro. Fortaleza, 2017.

NEZAR, S.; LAUFI, N. A. **Electron acceptors effect on photocatalytic degradation of metformin under sunlight irradiation.** Solar Energy. V. 164, p. 267-275, 2018.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. **Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review.** Revista Science of the Total Environment. V. 409. p. 4141–4166. 2011.

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

PANG, S.; HUANG, J. Q.; SU, Y.; GENG, B.; LEI, S. Y.; HUANG, Y. T.; LYU, C.; LIU, X. **J. Synthesis and Modification of Zn-doped TiO₂ Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Tetracycline.** *Revista Photochemistry and Photobiology.* V. 92. p. 651-657. 2016.

PEREIRA, M.C., OLIVEIRA, L.C.A., MURAD, E. **Iron oxide catalysts: fenton and Fenton-like reactions - A review.** *Clay Miner* 47, 285–302. 2012.

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPAA, M. **Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review.** *Chemosphere*, v. 48, p. 1.047-1.060, 2002.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; MANENTI, D. R.; OLIVEIRA, C. C.; GARCIA, J. C. **Optimised photocatalytic degradation of mixture of azo dyes a TiO₂/H₂O₂.UV process.** *Water Science & Technology.* V. 65, p. 1390-1398, 2012.

QIN, K., WEI, L., LI, J., LAI, B., ZHU, F., YU, H., ZHAO, Q., WANG, K., 2020a. **A review of ARGs in WWTPs: sources, stressors and elimination Chin. Chem. Lett.,** 31 (2020), pp. 2603-2613

QIN, K., ZHAO, Q., YU, H., XIA, X., LI, J., HE, S., WEI, L., NA, T., K. 2020b. **Removal trends of sulfonamides and their ARGs during soil aquifer treatment and subsequent chlorination: effect of aerobic and anaerobic biodegradation environ. Sci.: Water Research & Technology,** 6 (2020), pp. 2331-2340

RODRÍGUEZ-GIL, J.L., CATALÁ, M., ALONSO, S.L, MAROTO, R.R., VALCÁRCEL, Y., SEGURA, Y., MOLINA, R., MARTÍNEZ, F. **Tratamento heterogêneo de foto-Fenton para a redução da contaminação farmacêutica nos rios de Madri e avaliação ecotoxicológica por um bioensaio miniaturizado de esporos de samambaia.** *Chemosphere.* V.80 p. 381-388. 2010.

RUFINO, J. L.; FERNANDES, F. C. B.; RUY, M. S.; PEZZA, H. R. & PEZZA, L. **A simple spectrophotometric method for the determination of tetracycline and doxycycline in pharmaceutical formulations using chloramine-T.** *Revista Eclética Química.* v. 35. n. 4. p. 139-145. 2010.

SOUZA, C. C.; AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q. **Ensaio toxicológicos aplicados à análise de águas contaminadas por fármacos.** *Revista Eng. Sanitária e Ambiental.* V.25. 2020.

TAMBOSI, J. L.; YAMANAKA, L. Y. **Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP).** *Química Nova.* 2. ed. Vol. 33. São Paulo 2010.

VALLEJO, M.; ROMÁN, M. F. S. R.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. **Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment.** *Chemosphere*, v. 118, p. 44-56, 2015.

WANG, Z.; LIU, J.; DAI, Y.; DONG, W.; ZHANG, S.; CHEN, J. **Dimethyl sulfide photocatalytic degradation in a light-emitting-diode continuous reactor: kinetic and mechanistic study.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, p. 7977–7984. 2011.

WANG, J., WNG, S. **Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants.** *Revista Chem. Eng. J.* 334, 1502–1517. 2018.

WANG, J.; ZHUAN, R. **Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An Overview.** *Revista Science of the Total Environment.* V. 701. p. 1-15. 2020.

WU, S.; LIA, X.; TIANA Y.; LINA, Y.; HUA, Y. H. **Excellent photocatalytic degradation of tetracycline over black anatase-TiO₂ under visible light.** *Revista Chemical Engineering Journal.* V. 406. p. 1-10. 2021.

XIU-WEI A.; JUSSI E.; CHING-HUA H.; DOMENICO, S.; WEN-JUN, S.; Z.-DONG L.; CHEN, L. **Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review.** *Revista Water Research.* V. 188. P. 1-23. 2021.

ZENG, Y.Q.; CHEN, D.N.; CHEN, T.S.; CAI, M.X.; ZHANG, Q.X.; XIE, Z.J.; Li, R.B., XIAO, Z.J.; LIU, G.G.; LV, W.Y. **Study on heterogeneous photocatalytic ozonation degradation of ciprofloxacin by TiO₂/carbon dots: Kinetic, mechanism and pathway investigation.** *Revista Chemosphere.* V. 227, 198–206. 2019.

ZHANG, X.; LI, Y.; LIU, B.; WANG, J.; FENG, C.; GAO, M. & WANG, L. **Prevalence of veterinary antibiotics and antibiotic-resistant *Escherichia coli* in the surface water of a livestock production region in northern China.** *Plos One.* v. 9. n. 11. p. 1-11. 2014.

ZHANG, Y., AN, Y., LIU, C., WANG, Y., SONG, Z., Li, Y., MENG, W., Qi, F., XU, B., CROUE, J.-P., YUAN, D., IKHLAG, A. **Catalytic ozonation of emerging pollutant and reduction of toxic by-products in secondary effluent matrix and effluent organic matter reaction activity.** *Revista Water Res* 166, 115026. 2019.

ZHENG, L.C.; XIE, L.P.; HU, Y.J. **Progress in the research of biosynthesis of tetracyclines.** *Chinese Journal of Pharmaceuticals.* V. 43. 2012.

ZHAO-JUN, L.; WEI-NING, Q.; YAO, F.; YUAN-WANG, L.; SHEHATA, E. & JIAN, L. **Degradation mechanisms of oxytetracycline in the environment.** *Journal of Integrative Agriculture.* v. 18. n. 9. p. 1953-1960. 2019.

ZHONG, N., CHEN, M., LUO, Y., WANG, Z., XIN, X., RITTMANN, B.E. **A novel photocatalytic optical hollow-fiber with high photocatalytic activity for enhancement of 4-chlorophenol degradation.** *Chem. Eng. J.* 355, p. 731–739. 2019.

