

Degradação de fármacos por processo oxidativo avançado baseado em fotólise de H₂O₂ (H₂O₂/UV)

Atualmente, uma grande quantidade de diferentes tipos de fármacos é consumida em todo o mundo. Como resultado, esses compostos não são totalmente removidos pelas etapas de tratamento quando chegam às estações de tratamento de água e esgoto. Então, a busca por métodos de degradação de fármacos tem se tornado cada vez maior, e nesse cenário destacam-se os processos oxidativos avançados. Neste artigo de revisão, as discussões serão direcionadas aos processos de degradação de fármacos via UV/H₂O₂ de trabalhos publicados nos anos de 2017 a 2021. Esse processo apresenta vantagens relativas à disponibilidade do reagente, estabilidade e solubilidade. Para isso, foi feita uma busca bibliográfica nas bases de dados Scopus, Scifinder, Web of Science e Periódicos Capes, e os aspectos discutidos se relacionam aos tipos de fármacos estudados, as condições operacionais, aos métodos de análise de degradação, a eficiência da remoção dos fármacos e a associação de técnicas de análises. Observou-se que a intenção primária das pesquisas resulta em uma grande variabilidade de condições operacionais como dosagens de peróxido de hidrogênio e tempo de reação, sendo que pesquisas visando a mineralização sempre requerem maiores dosagens e tempos de irradiação. Destaca-se também a ocorrência de aumento de toxicidade no processo de degradação em alguns casos, fato esse que reforça a necessidade da avaliação da toxicidade para a viabilidade dos processos.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados; H₂O₂/UV; Fármacos.

Pharmaceuticals degradation by advanced oxidation process based in H₂O₂ photolysis (H₂O₂/UV)

In the recent years, there has been an increase in the use of pharmaceuticals around the World. As result, many compounds are not removed properly in wastewater and water treatment. Due to health risks related to the concentration of residual compounds related to pharmaceuticals, there has been interest in searching for degradation processes that act in these types of compounds. Among the options, the advanced oxidation processes (AOP) are highlighted as promising. In this review, the focus is in the UV/H₂O₂ process, which is a process that has some advantages related to solubility, accessibility and stability of the chemical reagent. It was collected data concerning published papers in the years of 2017 to 2021 and analyzed in terms of operational conditions, type of pharmaceuticals, degradation analysis methods, removal efficiency and the association of different processes. The bibliographic research was held in data base such as Scopus, Scifinder, Web of Science and Periódicos Capes. It was noticed that there are some different approaches that influences in the results and in the operational conditions, such as the higher demand for hydrogen peroxide and UV dosage in works that aim to study mineralization. It is important to highlight, also, the occurrence of the increase of toxicity following the degradation step, in a way that it reinforces the importance of checking the toxicity of the treated sample to evaluate the viability of this process.

Keywords: Advanced oxidation processes; H₂O₂/UV; Pharmaceuticals.

Topic: **Físico-Química**


Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Received: **10/09/2021**

Approved: **21/12/2021**

Diego Gouveia Marquee 

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7763297812940841>
<https://orcid.org/0000-0002-3402-9202>
diegogm41@hotmail.com

Evilim Martinez de Oliveira 

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/5054594063100174>
<https://orcid.org/0000-0003-3463-8603>
evilim.martinez@unesp.br



DOI: 10.6008/CBPC2674-6425.2022.001.0001

Referencing this:

MARQUEA, D. G.; OLIVEIRA, E. M.. Degradação de fármacos por processo oxidativo avançado baseado em fotólise de H₂O₂ (H₂O₂/UV). **Technology Science**, v.4, n.1, p.1-11, 2022. DOI:

<http://doi.org/10.6008/CBPC2674-6425.2022.001.0001>

INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional e industrial progressivo, diariamente, uma grande quantidade de diferentes tipos de fármacos é consumida em todo o mundo, seja por uso humano ou veterinário. Esses compostos podem ser categorizados em diferentes classes, como antibióticos, antidepressivos, antipiréticos, antirretrovirais, quimioterápicos, contraceptivos, entre diversos outros. E, conseqüentemente, chegam ao meio ambiente, seja por descaso na questão do manejo dos resíduos desses compostos, ou pela metabolização parcial e excreção em fluídos e dejetos biológicos.

Alguns estudos já mostraram que quando estes compostos orgânicos chegam nas estações de tratamento de água e esgoto, não são totalmente removidos (GEBHARDT et al., 2007), corroborando para que a exposição do meio ambiente à esses químicos se torne cada vez mais insistente, e que sejam encontrados com frequência, mesmo que em baixas concentrações, principalmente no ambiente aquático.

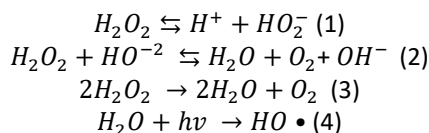
Como resultado, a presença de fármacos no ambiente ocasiona conseqüências importantes tanto para a saúde humana quanto ambiental. Vários estudos já têm mostrado preocupações especiais em relação ao uso de antibióticos, devido a classe ocasionar o desenvolvimento da resistência de bactérias, com efeitos a longo prazo que podem ser irreversíveis (SANDERSON et al., 2004). Outra classe muito estudada são os chamados de perturbadores endócrinos, já que quando presentes no ambiente podem causar perturbações no sistema endócrino de organismos humanos e animais, como as substâncias estrogênicas naturais e contraceptivas, podendo ser relacionadas com doenças oncológicas, redução de fertilidade, entre outros (BILA et al., 2007). No ambiente aquático, os peixes são os organismos largamente estudados devido à relação do efeito de substâncias estrogênicas com desenvolvimento de danos no sistema reprodutivo e feminilização das espécies.

Por conseguinte, a busca por métodos de degradação de fármacos tem se destacado, visando diminuir as conseqüências que a presença desses compostos pode causar. Dentre as técnicas já existentes, os processos oxidativos avançados têm se destacado na literatura nos últimos anos.

Os processos oxidativos avançados se fundamentam na geração do radical hidroxila (HO•), que tem caráter fortemente oxidante. Como vantagens, esses tipos de procedimentos apresentam grande eficiência na degradação de compostos orgânicos, sem a necessidade de recorrer ao uso de outros oxidantes químicos que apresentam potencial de contaminação. Além disso, são capazes de mineralizar poluentes e de oxidar compostos recalcitrantes e não biodegradáveis, além de possibilitarem o uso combinado com outros tipos de tratamentos e promover reações em altas velocidades (FREITAS et al., 2008).

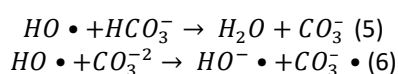
Os principais processos oxidativos avançados são Processo Fenton, Foto-Fenton, Fotocatálise homogênea, Fotocatálise heterogênea, UV/O₃, UV/ H₂O₂. Neste artigo de revisão, as discussões serão direcionadas aos processos de degradação de fármacos via UV/ H₂O₂.

A fotólise do peróxido de hidrogênio se baseia em uma das formas de decomposição do H₂O₂, mais especificamente a partir da cisão homolítica do peróxido gerando radicais hidroxila (HO•). As diversas formas de decomposição do peróxido de hidrogênio são mostradas nas reações.



O processo de oxidação da matéria orgânica se dá pela formação do radical hidroxila (HO•) que se forma nas reações entre o peróxido de hidrogênio e a radiação eletromagnética UV. A fonte de radiação quase sempre é proveniente de lâmpadas que emitem em um intervalo de 210-240 nm, já que a absorção do H₂O₂ é máxima em 220 nm (POLEZI, 2004).

Algo se atentar é o fato de o excesso de peróxido e a alta concentração de HO• podem promover reações competitivas e produzir efeitos que implicam na inibição da degradação. Ainda, pode haver o sequestro de radicais livres caso haja a presença de bicarbonatos e carbonatos no meio, com sugerem as reações abaixo:



Particularmente, esse método apresenta algumas vantagens muito relevantes, como o fato de o peróxido de hidrogênio ser comercialmente disponível, ser um reagente estável termicamente, além de muito solúvel em água, e não apresentar problemas em relação à transferência de massa, nem requerer a separação de produtos que possam ser gerados durante o processo.

Tendo em conta a relevância da técnica para a remoção de contaminantes do tipo farmacêuticos, este artigo busca retomar na literatura trabalhos que utilizaram a técnica a fim de promover uma discussão crítica sobre o assunto.

METODOLOGIA

A metodologia do artigo consistiu na revisão bibliográfica de 20 trabalhos publicados nos últimos cinco anos. A pesquisa foi realizada nas bases de dados Scopus, Web of Science, Scifinder e Periódicos Capes, a partir de palavras chaves relacionadas ao processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ e degradação de fármacos. Em seguida, organizaram-se as informações disponíveis em tópicos de relevância como compostos degradados; métodos de detecção dos compostos; existência de teste de toxicidade, entre outros.

A interpretação dos resultados apresentados foi realizada apoiada nos princípios teóricos do processo, visando observar tendências na área de pesquisa, particularidades referentes ao processo em estudo, emprego correto ou incorreto de métodos de detecção ou abordagens.

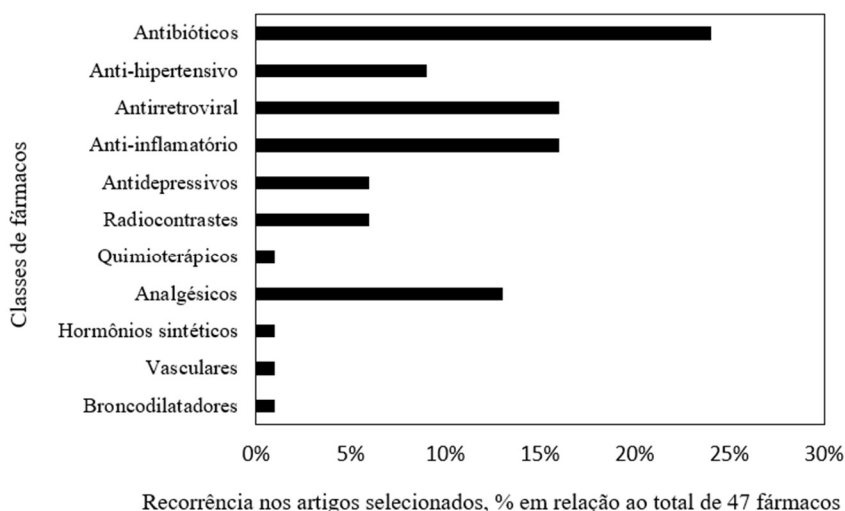
DISCUSSÃO TEÓRICA

Compostos farmacêuticos estudados

Um breve levantamento bibliográfico dos trabalhos selecionados revelou que há uma tendência em relação aos fármacos estudados nos processos de degradação por UV/ H₂O₂. De todas as classes, destacam-se os antibióticos, anti-hipertensivos, anti-inflamatórios, antirretrovirais, analgésicos, antidepressivos, vasculares, broncodilatadores, quimioterápicos, hormônios sintéticos e radio-contrastes. A Figura 1 abaixo

mostra a relação entre as classes de fármacos e a quantidade de vezes que foram alvo de estudos nos artigos selecionados.

A classe farmacológica dos antibióticos se destacou em relação às demais referente à frequência em que a degradação desses compostos foi estudada. Os antibióticos que se sobressaem nesses estudos são: Eritromicina, Sulfametoxazol, Trimetoprim, Azitromicina e Ciprofloxacina. A preocupação por essa classe se dá justamente porque os antibióticos são compostos sintéticos capazes de inibir ou causar a morte de bactérias e fungos, porém, em baixas concentrações podem causar alterações nas constituições genéticas desses microrganismos e, a longo prazo, apresentar o efeito do aparecimento de bactérias multirresistentes (SCHWARTZ et al., 2003).



Recorrência nos artigos selecionados, % em relação ao total de 47 fármacos

Figura 1: Relação da frequência em que as classes de fármacos estudadas nos artigos selecionados foram encontradas, em relação a um total de 47 compostos em 20 publicações dos anos de 2017 a 2021.

Da mesma forma, os anti-inflamatórios, analgésicos, e antirretrovirais tiveram um destaque nas publicações. Os fármacos que se realçam são: Ibuprofeno, Diclofenaco, Naproxeno, Lamivudina, Fenazona, Acetaminofeno, Zidovudina e Nevirapina.

Assim como os demais fármacos, esses compostos não são totalmente metabolizados, e quando excretados podem contaminar reservas hídricas por meio de diversas rotas. Além disso, grande parte destes medicamentos são vendidos sem prescrição médica em farmácias ou fornecidos gratuitamente à população, sendo o grande consumo um fator potencializador para que esses compostos sejam encontrados no ambiente, principalmente se levarmos em consideração o problema da automedicação. Mas apesar do grande consumo, ainda não são totalmente conhecidas as consequências para o ecossistema sobre a presença desses compostos em baixas concentrações, indicando, assim, um risco eminente.

Em contrapartida, alguns compostos apresentaram pouca recorrência nos trabalhos selecionados. Pode ser notado que nos últimos cinco anos a classe de antidepressivos, radiocontrastes, quimioterápicos, medicamentos vasculares e broncodilatadores foram alvo de poucos estudos. Sobre essas classes, os medicamentos estudados foram: Venlafaxina, Fluoxetina, lomeprol, lopamidol, ácido diatrizóico, Ciclofosfamida, Vinpocetina e Terbutalina.

Ainda assim, o estudo de métodos de decomposição desses medicamentos é nitidamente

importante. Em relação aos quimioterápicos, vemos que o aumento de pessoas diagnosticadas com câncer é uma realidade, e essas medicações possuem elevado potencial toxicológico. Além disso, a contaminação pode se dar tanto por excreção de fluidos corporais dos pacientes oncológicos, quanto do descarte inadequado dos resíduos hospitalares. Sobre os medicamentos vasculares e broncodilatadores, devemos considerar que são medicações utilizadas em casos específicos de tratamentos, e normalmente a aquisição é feita sob prescrição médica. Contudo, ainda que essa classe seja um alvo menor nos estudos de degradação, a sua presença no ambiente pode causar desequilíbrio ambientais tanto quanto as demais.

Condições operacionais

Como condições de operação, avaliou-se as questões referentes a fonte de radiação, como irradiância e dose de UV, bem como concentrações dos compostos, concentração de H₂O₂, tempo de reação e informações adicionais particulares de cada caso.

Como unanimidade nos trabalhos, as lâmpadas utilizadas emitiam fótons em comprimento de onda de 254 nm. Em termos da recepção de radiação, as informações de condição experimental foram passadas em diferentes dimensões como, por exemplo, a dose UV, que foi de 29,4 J/cm² em ambos os trabalhos de Miret al. (2021) e Jaén et al. (2020); no trabalho de Ngumba et al. (2020) no qual descreveu-se a dosagem em 22 kWh/10³L e, por fim, Silva et al (2021) que empregou a dose UV de 195 J/m². Em termos de irradiância, Miret al. (2021) e Jaén et al. (2020) novamente apresentaram trabalhos com mesmo valor, no caso 0,049 W/cm³, porém diferentes unidades foram citadas em Hollman et al. (2020) com irradiância de 600 a 3500 W/m³, Fernández et al. (2019) com 34,62 W/m² e Alharbi et al. (2017) com 1,04 W/cm². Essa grande variedade de unidades dificulta a comparação direta de condições sem informações mais detalhadas das dimensões dos reatores.

Por sua vez, em termos de tempo de reação, observou-se amplas faixas de operação, com Shi et al. (2020) realizando a reação com 5 minutos, menor valor encontrado, e com Tetorou et al. (2020) e Paniagua, et al. (2019) que realizaram a reação em até 120 minutos. Muitas vezes observaram-se focos distintos interferindo na escolha do tempo de reação. Shi et al. (2020), por exemplo, obteve um modelo de previsão da remoção dos fármacos, de modo que as informações obtidas no baixo tempo de reação satisfaziam essa intenção. Por sua vez, Tetorou et al. (2020) e Paniagua et al. (2019) levantaram valores de mineralização, intenção essa que demanda maiores tempos de reação.

Adicionalmente, avaliando-se a concentração de H₂O₂, observou-se a predominância da notação de valores em ppm ou mg/L, com o valor mínimo utilizado por Ngumba et al. (2020) de 8,2 mg/L, e valor máximo de 500 mg/L empregado por Azizi et al. (2017). Coerentemente com o que foi apresentado anteriormente, Azizi et al. (2017) buscou avaliar a mineralização dos compostos, empregando a alta concentração e tempo de reação de 70 minutos, enquanto Ngumba et al. (2020) avaliaram, além do processo UV/ H₂O₂, outras formas de degradação, buscando informações sobre velocidade de reação e consumo energético, de modo que os resultados obtidos apresentaram, para certos compostos, taxas de degradação baixas, entre 20 a 50%, permitindo a baixa concentração do oxidante e o tempo de reação de 10 minutos. Como informação

pertinente ainda relacionada à concentração de peróxido de hidrogênio, Teterou et al. (2020) observaram que, aplicando as concentrações na faixa de 19,6-78,4 nmol/L, até o valor de 39,2 nmol/L a remoção de carbono orgânico total foi aumentada, enquanto para valores acima desse ponto citado não houve o aumento da eficiência, sugerindo que a concentração excessiva de H₂O₂ atuou sequestrando os radicais livres disponíveis. Uma visualização geral das distribuições de concentração em mg/L de H₂O₂ e tempo de reação são expressas na figura 2.

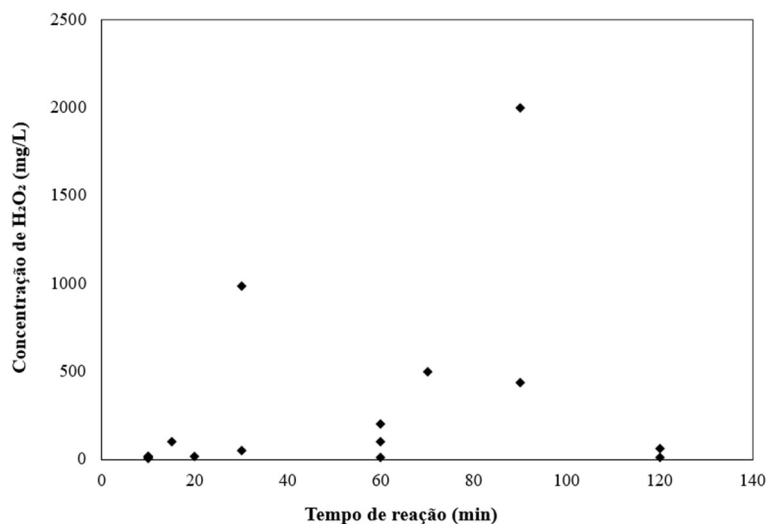


Figura 2: Gráfico de dispersões da relação de concentração H₂O₂ por tempo de reação de publicações dos anos de 2017 a 2021.

Ngumba et al. (2020) apresentam, ainda, informações referentes ao impacto do pH na degradação, observando-se resultados divergentes dependendo do composto, sendo que, para o composto Sulfametoxazol o pH 5 apresentou melhor degradação. enquanto para o composto Ciprofloxacina o pH 5 afetou a eficiência da remoção, que foi inferior ao processo em pH 7 e pH 9. Esse resultado obtido foi divergente da influência de pH observada por Wang et al. (2019) em que, dentre a faixa de pH 2 e 5, o pH mais ácido foi mais eficiente em todas as avaliações, e Fernández et al. (2019) que também observou melhores valores de degradação em pH ácido. Essa constatação reforça que a influência do pH pode ser dependente do composto, e que há divergência metodológicas, visto que Wang et al. (2019) avaliou apenas faixas ácidas, e Ngumba et al. (2020) realizaram experimentos mais próximos à neutralidade.

Métodos de análises empregados

Para avaliar a eficiência do tratamento, os artigos selecionados nesta revisão majoritariamente se apoiaram na técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), indicando uma tendência. A HPLC foi utilizada por Wang et al. (2019), Fernández et al. (2019), Paniagua et al. (2019), Hollman et al. (2020), Adams et al. (2020) e Silva et al. (2021) como única forma de detecção. A técnica é baseada na utilização de um solvente que é bombeado a altas pressões para colunas empacotadas com partículas de 3 a 10 µm. É utilizada para determinar a concentração de um composto original e de seus produtos polares e de degradação. Assim, é possível analisar uma amostra aquosa sem precisar utilizar extração com colunas de fase reversa.

No entanto, é extremamente importante detectar e quantificar um composto-alvo durante o

tratamento de um efluente, assim como de intermediários de degradação orgânicos, visto que os produtos de fotodegradação podem ser, algumas vezes, mais tóxicos do que o próprio composto original quando o processo de mineralização não se dá completamente. Com este objetivo, Alharbi et al. (2017), Guateque et al. (2020), Phillips et al. (2020), Jaén et al. (2020), Mir et al. (2021), Shi et al. (2021) e Graumans et al. (2021) utilizaram a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas.

A segunda técnica recorrente foi a Espectrofotometria. Utilizada por Shokri et al. (2018), Molodkina et al. (2019), Jaén et al. (2020), Ngumba et al. (2021) e Mir et al. (2021), a espectrofotometria auxilia a análise em contaminantes orgânicos por meio da quantificação pelo decaimento da banda de absorção de grupos cromóforos, ou quantificação por reagentes específicos, além de também ser indicada identificar alterações em grupos funcionais por meio dos espectros de absorção de novas bandas, e também na análise de oxidantes tais como peróxido de hidrogênio e ozônio. A técnica também pode ser aplicada para análises qualitativas, como para a detecção de grupos cromóforos.

Azizi et al. (2017), Capodaglio et al. (2018), Hollman et al. (2020), Ngumba et al. (2020) e Graumans et al. (2021) trazem também resultados referentes à determinação de Carbono Orgânico Total. Esta técnica permite ao analista acesso a um parâmetro relevante para determinação global da concentração de substâncias orgânicas que possam estar presentes em águas e efluentes. O método é baseado na conversão do carbono orgânico a dióxido de carbono (CO₂) por oxidação catalítica a altas temperaturas, e o CO₂ liberado na combustão é determinado por absorção no infravermelho e comparado com soluções padrões. Mesmo muito eficiente e sendo um importante parâmetro para análise de contaminantes, a técnica se limita a não fornecer nenhuma informação qualitativa sobre o componente da amostra. Por isso, com exceção de Azizi et al. (2017) e Capodaglio et al. (2018), os demais trabalhos associaram a determinação de TOC a outros métodos de detecção, a fim de tornarem os seus resultados mais completos e robustos.

Unicamente, Feliciano et al. (2020) traz como proposta a determinação da degradação dos contaminantes de interesse utilizando modelos matemáticos através de redes neurais artificiais. Os autores propuseram uma rede neural capaz de prever a porcentagem de degradação do fármaco analisado, levando em consideração diversas variáveis estudadas ao longo de todo o processo.

Em estudos de degradação de fármacos, informações sobre a toxicidade dos produtos de degradação se tornam relevantes. Jaén et al. (2020), Shi et al. (2021), Alharbi et al. (2017), Phillips et al. (2020), Adams et al. (2020), Fernández et al. (2019), Guateque et al. (2020), Paniagua et al. (2019), Feliciano et al. (2020) e Mir et al. (2021) trazem informações sobre a toxicidade em nível crônico e agudo, levando em consideração que os testes de toxicidade tem como objetivo proteger a saúde humana e a vida aquática de impactos causados pelo descarte de contaminantes em águas superficiais, e indicam a capacidade de uma substância em causar algum efeito deletério a um organismo vivo. Nesses casos, os testes ecotoxicológicos foram realizados sobre os organismos *Daphnia Magna* e *Desmodesmus subspicatus*. Para os estudos de Shi et al. (2021) e Adams et al. (2020), os fármacos de interesse foram satisfatoriamente degradados, no entanto alguns de seus produtos de degradação apresentaram maior toxicidade em relação ao composto original, indicando a importância de testes toxicológicos no tratamento desse tipo de contaminantes.

Comparação entre taxas de remoção

Em termos da remoção dos componentes, os resultados são diferenciados em degradação e mineralização. A degradação consistindo na mudança de fase com formação de intermediários orgânicos, podendo ser ou não um resultado de menor toxicidade do que a amostra inicial, e a mineralização sendo a transformação completa do carbono orgânico em substâncias inorgânicas como gás carbônico e água.

Diversos autores como Alharbi et al. (2021), Adams et al. (2020) e Fernández et al. (2019) encontraram taxas de degradação de até 99%, enquanto outros autores obtiveram remoções menos satisfatórias, sendo que nos trabalhos de Wang et al. (2019) e Hollman et al. (2020) as taxas de remoção ficaram abaixo de 50% em determinadas condições. Para a avaliação mais detalhada e geral, é importante a verificação da remoção aliada a outros fatores previamente citados, como tempo de reação e concentração de peróxido de hidrogênio. As informações mais pertinentes dos trabalhos em que se investigou a degradação dos fármacos estão expressas na tabela 1.

Tabela 1: Resumo de informações referentes a degradação dos compostos pelo processo UV/H₂O₂

Autor	Ano	Composto	Remoção (%)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	Tempo de reação (min)
Jaén et al.	2020	Metoprolol, ácido Metoprolol	99,6	15	10
Shi et al.	2021	Carbamazepina, Eritromicina, Atenol, ácido Clofibrato	50-90; 30-70; 40-90; 40-80	14	5
Alharbi et al.	2017	Diclofenaco, Sulfametoxazol, Carbamazepina, Trimetoprim	90-99	200	60 – 90
Wang et al.	2019	Ibuprofeno	51-29	435 – 217000	90
Adams et al.	2020	Losartana potássica	99	50	30
Fernández et al.	2019	Hidroclorotiazida	99	986	30
Guateque et al.	2020	Losartana potássica	66	17	20
Paniagua et al.	2019	Gemfibrozil, Hidroclorotiazida, Naproxeno	95	1 – 64	120
Shokri et al.	2018	Azitromicina	76	10	60
Azizi et al.	2017	Efluentes farmacêuticos	87,60	500	70
Capodaglio et al.	2018	Diclofenaco, Carbamazepina	96,00	2000	90
Hollman et al.	2020	Venlafaxina, Sulfametoxazol, Fluoxetina, Carbamazepina	33, 55, 74	100	15
Feliciano et al.	2020	Lamivudina	95	100	60
Graumans et al.	2021	Iomeprol, Iopamidol, Ácido Diatrizóico, Doxiciclina, Ciprofloxacina, Fluoxetina, Diclofenaco, Metoprolol, Ciclofosfamida, Carbamazepina, Terbutalina, Fenazona, Acetaminofeno, Metformina	90	10	120
Ngumba et al.	2020	Sulfametoxazol, Ciprofloxacina, Trimetoprim, Zidovudina, Lamivudina, Nevirapina	90	8,2	10
Mir-Tutusaus et al.	2021	Vários	93-95/94/83	15	10

A partir da análise dos valores de remoção e condições expressos na tabela 1, destacam-se os trabalhos de Mir et al. (2021), Ngumba et al. (2020) e Jaén et al. (2020) que com as concentrações de 15, 8,2 e 15 mg/L de H₂O₂ respectivamente, e 10 minutos de tempo de reação em todos os trabalhos, obtiveram a degradação acima de 90% dos compostos. Em comparação com Graumans et al. (2021), por exemplo, a degradação de 90% foi obtida com 120 minutos de operação, mesmo que a concentração de H₂O₂ tenha sido de 10 mg/L, da mesma dimensão dos trabalhos anteriormente citados. Alharbi et al. (2017), Azizi et al. (2017) e Capodaglio et al. (2018), por sua vez, empregaram concentrações maiores de peróxido de hidrogênio, mais especificamente 200, 500 e 2000 mg/L respectivamente, obtendo taxas de remoção acima de 90%. Para

avaliar as diferenças nos resultados, portanto, deve-se analisar os compostos, as variáveis referentes a radiação, e interferentes diversos. Shi et al. (2020), por exemplo, cita que se observou a influência na degradação da presença de bicarbonato, brometo, carbonato e carbono orgânico dissolvido.

Em termos de mineralização, Totorou et al. (2020) obtiveram 81% de mineralização de ibuprofeno com tempo de reação de 120 minutos e concentração de aproximadamente 40 nmol/L de H₂O₂. Adicionalmente, Azizi et al. (2017) observou a mineralização de efluentes farmacêuticos de 28,5% com a dosagem de 500 mg/L de H₂O₂ e tempo de reação de 70 minutos. Nota-se, como esperado, a grande dificuldade da mineralização dos compostos em comparação com as degradações que geram intermediários orgânicos. Por se tratar de um processo com uso de radiação, o alto tempo impacta na viabilidade e na consequente aplicabilidade do processo, fator esse altamente limitante para a inserção de tecnologias na indústria.

Por fim, a partir dos testes de toxicidade, Alharbi et al. (2017), Adams et al. (2020) e Mir et al. (2021) observaram que mesmo com altas taxas de degradação, a toxicidade do efluente não diminuía e, em certas ocasiões, aumentava com os novos produtos. Essa questão é de grande pertinência, e mostra a grande complexidade na análise dos resultados.

Associação de processos

A associação de técnicas é uma prática de grande utilidade em se tratando de processos oxidativos avançados. A combinação do processo Fenton ou Foto-Fenton, por exemplo, é empregada anteriormente a processos biológicos, de modo que os compostos iniciais se tornam mais biodegradáveis a partir da oxidação, e a ação dos microrganismos é favorecida.

Um exemplo das possíveis associações está presente no trabalho de Mir et al. (2021), que combinou os processos de lodo ativado, tratamento fúngico e UV/H₂O₂ em arranjos diversos. Embora se verificou a degradação de 93-95% dos compostos farmacêuticos estudados com as combinações de ambos os tratamentos biológicos seguidos do processo oxidativo avançado, a combinação de UV/H₂O₂ previamente ao tratamento fúngico, na qual obteve-se a degradação ficou em 83%, foi o único arranjo com diminuição da toxicidade.

CONCLUSÃO

Observadas as inúmeras variáveis envolvendo o processo UV/H₂O₂ apresentadas nos trabalhos acadêmicos recentes levantados, foi possível, primeiramente, constatar que a diminuição de toxicidade é um desafio fortemente presente, e que limita o sucesso dos processos do ponto de vista ambiental e de preservação da via aquática. Adicionalmente, foi possível constatar que os trabalhos que avaliaram a porcentagem de mineralização normalmente empregaram longos tempos de reação e altas concentrações de peróxido de hidrogênio, sendo assim, a viabilidade atrelada aos custos do processo se torna uma questão também altamente pertinente. Nota-se que as condições de operação como pH e concentração de H₂O₂ influenciam, em geral, significativamente no rendimento da degradação dos diferentes fármacos avaliados,

sendo a alta concentração de H₂O₂ um fator significativo, já que gera o sequestro de radicais hidroxila. Por fim, os trabalhos apresentaram resultados diversos, reforçando que há espaço para a continuidade de pesquisas visando o melhor entendimento do processo e o desenvolvimento da tecnologia visando a melhor aplicabilidade.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, E.; NEVES, B. B.; PROLA, L. D. T.; DE LIZ, M. V.; MARTINS, L. R. R.; RAMSDORF, W. A.; FREITAS, A. M.. Ecotoxicity and genotoxicity assessment of losartan after UV/H₂O₂ and UVC/photolysis treatments. **Environmental Science And Pollution Research**, v.28, n.19, p.23812-23821, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-11420-9>.
- ALHARBI, S. K.; PRICE, W. E.. Degradation and Fate of Pharmaceutically Active Contaminants by Advanced Oxidation Processes. **Current Pollution Reports**, v.3, n.4, p.268-280, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s40726-017-0072-6>.
- AZIZI, E.; FAZLADEH, M.; YEBZADEH, M. G.; HEMATI, L.; BEIKMOHAMMADI, M.; GHAFFARI, H. R.; ZAKERI, H. R.; SHAFARI, K.. Application of advanced oxidation process (h₂o₂/uv) for removal of organic materials from pharmaceutical industry effluent. **Environment Protection Engineering**, Kermanshah, v.43, n.1, p.183-191, 2017.
- BILA, D.; MONTALVÃO, A. F.; AZEVEDO, D. A.; DEZOTTI, M.. Estrogenic activity removal of 17β-estradiol by ozonation and identification of by-products. **Chemosphere**, v.69, p.736-746, 2007.
- CAPODAGLIO, A. G.; BOJANOWSKA-CZAJKA, A.; TROJANOWICZ, M.. Comparison of different advanced degradation processes for the removal of the pharmaceutical compounds diclofenac and carbamazepine from liquid solutions. **Environmental Science And Pollution Research**, v.25, n.28, p.27704-27723, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-1913-6>.
- FELICIANO, A. R. S.; LUCENA, A. L. A.; SANTANA, R. M. R.; ZAIDAN, L. E. M. C.; SILVA, P. M.; NAPOLEÃO, T. H.. Advanced oxidation processes employment for the degradation of lamivudine: kinetic assessment, toxicity study and mathematical modeling. **Water Quality Research Journal**, v.55, n.3, p.249-260, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.2166/wqri.2020.010>.
- FERNÁNDEZ, M.; SÁNCHEZ, M.; ROZALEN, M.; LÓPEZ, M. V.; MOTA, A. J.; RIVERA, J.. Degradation of the diuretic hydrochlorothiazide by UV/Solar radiation assisted oxidation processes. **Journal Of Environmental Management**, v.257, p.109973, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109973>.
- FREITAS, A. M.; SIRTORI, C.; PERALTA, P. G.. Avaliação do Potencial de Processos Oxidativos Avançados para Remediação de Águas Contaminadas com Geosmina e 2-MIB. **Quím. Nova**, v.31, n.1, p.75, 2008.
- GEBHARDT, W.; SCHRÖDER H. F.. Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. **J. Chromatogr. A**, v.1160, p.34-43, 2007.
- GRAUMANS, M. H. F.; HOEBEN, W. F. L. M.; VAN DAEL, M. F. P.; ANZION, R. B. M.; RUSSEL, F. G. M.; SCHEEPERS, P. T. J.. Thermal plasma activation and UV/H₂O₂ oxidative degradation of pharmaceutical residues. **Environmental Research**, v.195, p.110884, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2021.110884>.
- GUATEQUE, J. F.; SERNA, E. A.; ÁVILA, Y.; TORRES, R. A.. Degradation of Losartan in Fresh Urine by Sonochemical and Photochemical Advanced Oxidation Processes. **Water**, v.12, n.12, p.3398, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/w12123398>.
- HOLLMAN, J.; DOMINIC, J. A.; ACHARI, G.. Degradation of pharmaceutical mixtures in aqueous solutions using UV/peracetic acid process: kinetics, degradation pathways and comparison with uv/h₂o₂. **Chemosphere**, v.248, p.125911, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125911>.
- JAÉN, A.; BUTTIGLIERI, G.; BENITO, A.; MIR, J.; GONZALEZ, R.; CAMINAL, G.; BARCELÓ, D.; SARRÀ, M.; RODRIGUEZ, S.. Combining biological processes with UV/H₂O₂ for metoprolol and metoprolol acid removal in hospital wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v.404, p.126482, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.126482>.
- MIR, J.; JAÉN, A.; BARCELÓ, D.; BUTTIGLIERI, G.; GONZALES, R.; RODRIGUES, S.; CAMINAL, G.; SARRÀ, M.. Prospects on coupling UV/H₂O₂ with activated sludge or a fungal treatment for the removal of pharmaceutically active compounds in real hospital wastewater. **Science Of The Total Environment**, v.773, p.145374, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145374>.
- MOLODKINA, L.; TRYASTSINA, D.; CHEREMISIN, A.. Spectrophotometry and spectrofluorimetry to analyze the destruction of pharmaceuticals during wastewater treatment by enhanced oxidation. **Iop Conference Series: Earth and Environmental Science**, v.390, p.012005, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/390/1/012005>.
- NGUMBA, E.; GACHANJA, A.; TUHKANEN, T.. Removal of selected antibiotics and antiretroviral drugs during post-treatment of municipal wastewater with UV, UV/chlorine and UV/hydrogen peroxide. **Water And Environment Journal**, v.34, n.4, p.692-703, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/wej.12612>.
- PANIAGUA, C. E.; RICARDO, I. A.; MARSON, E. O.; GONÇALVES, B. R.; TROVÓ, A. G.. Simultaneous degradation of the pharmaceuticals gemfibrozil, hydrochlorothiazide and naproxen and toxicity changes during UV-C and UV-C/H₂O₂ processes in different aqueous matrixes. **Journal Of**

Environmental Chemical Engineering, v.7, n.3, p.103164, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103164>.

PHILLIPS, R. B.; JAMES, R. R.; MAGNUSSON, M. L.. Functional categories of microbial toxicity resulting from three advanced oxidation process treatments during management and disposal of contaminated water. **Chemosphere**, v.238, p.124550, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124550>.

POLEZI, M.. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SANDESON, H.; BRAIN, R. A.; JOHNSON, D. J.; WILSON, C. J.; SOLOMON, K. R.. Toxicity classification and evaluation of four Pharmaceuticols classes: antibiotics, antineoplastic, cardiovascular and sex hormones. **Toxicology**, v.203, n.1/3, p.27-40, 2004.

SCHWARTZ, T.; KOHNEN, W.; JANSE, B.; OBST, U.. Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms. **FEMS Microbiology Ecology**, v.43, n.3, p.325-335, 2003.

SILVA, J. R. P.; MONTEIRO, M. A.; OCHS, S. M.; MOURA C. S.; FONSECA, F. V.; BORGES, C. P.. Study of effects of pharmaceuticals on the activated sludge process combining advanced oxidation using ultraviolet/hydrogen peroxide to

increase their removal and mineralization of wastewater. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v.9, n.1, p.104576, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104576>.

SHI, Y.; SHEN, G.; GENG, J.; FU, Y.; LI, S.; WU, G.; WANG, L.; XU, K.; REN, H.. Predictive models for the degradation of 4 pharmaceutically active compounds in municipal wastewater effluents by the UV/H₂O₂ process. **Chemosphere**, v.263, p.127944, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127944>.

SHOKRI, R.; YENGEJEH, R. J.; BABAEI, A. A.; DERIKVAND, E.; ALMASI, A.. UV activation of hydrogen peroxide for removal of azithromycin antibiotic from aqueous solution: determination of optimum conditions by response surface methodology. **Toxin Reviews**, v.39, n.3, p.284-291, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/15569543.2018.1517803>.

TETOROU, A.; MAKHATOVA, A.; POULOPOULOS, S. G.. Photochemical mineralization of Ibuprofen medicinal product by means of UV, hydrogen peroxide, titanium dioxide and iron. **Water Science & Technology**, v.11, n.80, p.2200-2205, 2020.

WANG, Z.; SRIVASTAVA, V.; AMBAT, I.; SAFAEI, Z.; SILLANPÄÄ, M.. Degradation of Ibuprofen by UV-LED/catalytic advanced oxidation process. **Journal Of Water Process Engineering**, v.31, p.100808, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100808>.

Os autores detêm os direitos autorais de sua obra publicada. A CBPC – Companhia Brasileira de Produção Científica (CNPJ: 11.221.422/0001-03) detêm os direitos materiais dos trabalhos publicados (obras, artigos etc.). Os direitos referem-se à publicação do trabalho em qualquer parte do mundo, incluindo os direitos às renovações, expansões e disseminações da contribuição, bem como outros direitos subsidiários. Todos os trabalhos publicados eletronicamente poderão posteriormente ser publicados em coletâneas impressas ou digitais sob coordenação da Companhia Brasileira de Produção Científica e seus parceiros autorizados. Os (as) autores (as) preservam os direitos autorais, mas não têm permissão para a publicação da contribuição em outro meio, impresso ou digital, em português ou em tradução.

Todas as obras (artigos) publicadas serão tokenizadas, ou seja, terão um NFT equivalente armazenado e comercializado livremente na rede OpenSea (https://opensea.io/HUB_CBPC), onde a CBPC irá operacionalizar a transferência dos direitos materiais das publicações para os próprios autores ou quaisquer interessados em adquiri-los e fazer o uso que lhe for de interesse.



Os direitos comerciais deste artigo podem ser adquiridos pelos autores ou quaisquer interessados através da aquisição, para posterior comercialização ou guarda, do NFT (Non-Fungible Token) equivalente através do seguinte link na OpenSea (Ethereum).

The commercial rights of this article can be acquired by the authors or any interested parties through the acquisition, for later commercialization or storage, of the equivalent NFT (Non-Fungible Token) through the following link on OpenSea (Ethereum).



<https://opensea.io/assets/ethereum/0x495f947276749ce646f68ac8c248420045cb7b5e/44951876800440915849902480545070078646674086961356520679561157749427731955713/>