



Tratamento de efluentes municipais com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UVC}$: Degradação de microcontaminantes e avaliação ecotoxicológica

Lucas G. Costa (PG)¹, Gabrielly M. Santos (PG)¹, Eduardo O. Marson (PG)¹, Maria G. F. Lima (PG)², Sidney F. Sales Jr. (PQ)³, Enrico M. Saggio (PQ)³, Jeanylle Nilin (PQ)², Waldomiro Borges Neto (PQ)¹, Alam G. Trovó (PQ)^{1*}

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia/MG; ² Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Biologia, Uberlândia/MG; ³ Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Instituto Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro/RJ.

*alamtrovo@ufu.br

RESUMO

A degradação de microcontaminantes orgânicos por processos de oxidação avançada depende das reações preferenciais dos radicais gerados, de modo que a combinação de diferentes oxidantes pode potencializar a eficiência do processo. Este estudo avaliou H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e OCl^- (0-400 μM , isolados ou combinados) sob radiação UVC (254 nm, 8 W) para degradar colchicina, nitazoxanida e sulfametoxazol (325 nM cada) em efluente sanitário terciário. A combinação de 280 μM de H_2O_2 e 160 μM de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ alcançou 94 % de degradação em 20 min, superando o desempenho dos oxidantes isolados (77 ± 3 % para $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e 80 ± 1 % para H_2O_2 em 30 min). Além da elevada eficiência, o sistema combinado reduziu significativamente a ecotoxicidade do efluente, conforme demonstrado em testes com alface (*Lactuca sativa*), cebola (*Allium cepa*) e minhocas (*Eisenia andrei*). Os resultados evidenciam que o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UVC}$ é uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes e para futuros estudos em escala ampliada.

Palavras-chave: Sustentabilidade, água limpa, fotoperoxidação, estação de tratamento de esgoto, processos de oxidação avançada.

Introdução

A grande variedade de atividades humanas gera efluentes complexos contendo diversas substâncias potencialmente danosas, como os contaminantes de preocupação emergente (CPEs), compostos persistentes devido à sua alta estabilidade e baixa biodegradabilidade (1). Os sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto não foram projetados para removê-los, assim os Processos de Oxidação Avançada (POAs) têm sido amplamente estudados para complementar esses tratamentos. Os POAs geram espécies radicalares que degradam CPEs, no entanto, sua eficiência depende dos tipos de radicais gerados, dos oxidantes empregados e das características físico-químicas dos CPEs e da matriz (2,3).

No início da pandemia de COVID-19, a colchicina (COL) e a nitazoxanida (NTZ) foram usadas como alternativas no tratamento e prevenção da doença, enquanto o sulfametoxazol (SMX), pelo uso intensivo, é frequentemente encontrado em ambientes aquáticos. Esses compostos apresentam estruturas moleculares distintas (COL tem alto impedimento estérico, NTZ possui regiões polares e o SMX, áreas de elevada densidade eletrônica), características que os tornam representativos para simular a diversidade de microcontaminantes orgânicos.

Assim, este trabalho investigou o uso isolado e combinado de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e hipoclorito (OCl^-) sob radiação UVC, como precursores de radicais altamente oxidantes para a degradação simultânea de COL, NTZ e SMX em efluente sanitário terciário, aplicando ferramentas de otimização multivariada. Adicionalmente, foram realizados estudos sobre a toxicidade aguda do efluente antes e após a aplicação do processo desenvolvido utilizando os organismos

modelo *Lactuca sativa*, *Allium cepa* e *Eisenia andrei*.

Experimental

Um planejamento de misturas (PM; software STATISTICA[®], versão 8.0) foi usado para investigar a influência simultânea das concentrações de H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e OCl^- (de 0 a 400 μM) na degradação média de 325 nM dos compostos-alvo (COL: 130 $\mu\text{g/L}$; NTZ: 100 $\mu\text{g/L}$; SMX: 82 $\mu\text{g/L}$) em 20 min. Em seguida, com base nos resultados do PM, um Planejamento Composto Central Rotacional (RCCD) de dois fatores (STATISTICA[®]) foi aplicado para otimizar as concentrações de H_2O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, novamente usando a degradação média como fator de resposta.

Os experimentos foram realizados em escala laboratorial em um reator batelada de vidro âmbar (P = 4,3 cm, D = 15,5 cm) sob agitação. 500 mL do efluente em pH natural ($6,4 \pm 0,2$) e enriquecido com os compostos-alvo foi exposto à irradiação de duas lâmpadas de vapor de mercúrio UVC (8 W, 254 nm, 4,9 W/m²), separadas por 3,5 cm, a 1 cm acima do reator. O efluente usado nos experimentos foi coletado após as etapas de peneiras de barras e desarenadores, manta de lodo anaeróbico de fluxo ascendente e coagulação-floculação.

A degradação dos compostos foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência, com detector de arranjo de diodos e coluna C-18 (Phenomenex; 5 μm , 250 $\times$ 4,60 mm). A fase móvel combinou solução aquosa de ácido ortofosfórico (pH 3,0) e acetonitrila (gradiente: 0-3 min – 40 % B; 3,2-5,8 min – 60 % B; 6-6,5 min – 70 % B; 6,8-13 min – 40 % B), com fluxo de 1 mL/min, injeção de 20 μL e temperatura ambiente.



As detecções foram feitas em 353 nm (COL), 346 nm (NTZ) e 261 nm (SMX), regiões de alta absorção e mínima interferência da matriz. Os LQs isolados foram 16 nM (COL), 26 nM (SMX) e 20 nM (NTZ), permitindo avaliar a degradação média em 94 % (LQ médio). Sob a condição otimizada, foram verificados: i) desempenho frente ao oxidante comercial peroximonossulfato (HSO_5^-); ii) a contribuição de cada radical gerado, utilizando 2-propanol e fenol como sequestradores; iii) possíveis interferentes ao processo; vi) cito e genotoxicidade em *Allium cepa*, índice de crescimento em *Lactuca sativa* e estresse oxidativo em *Eisenia andrei*; e v) estimativa parcial de custos com o processo.

Resultados e Discussão

Otimização multivariada

Aplicando a modelagem especial cúbica em um PM simplex-centroide, a maior degradação dos compostos-alvo foi ser obtida pela combinação de H_2O_2 (200-320 μM) e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (80-200 μM). A concentração de OCl^- pode ser ignorada, pois não teve efeito significativo sobre a resposta. Uma vez determinada a interação entre as variáveis e a faixa de concentração que gera a melhor degradação, foi aplicado um CCRD para otimizar as condições experimentais. A eficiência máxima foi observada ao utilizar 280 μM de H_2O_2 (9,52 mg/L) e 160 μM de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (30,7 mg/L).

Experimentos cinéticos

Sob condições otimizadas, foram realizados experimentos cinéticos durante 30 min. O desempenho do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UVC}$ foi comparado ao uso isolado de 440 μM de H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, com experimentos controle (fotólise e ação no escuro) e também com 440 μM HSO_5^- , um composto comercial que gera simultaneamente os radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

Usando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UVC}$, as concentrações dos compostos-alvo atingiram o LQ (degradação $\geq 94\%$) em 20 min, enquanto foram obtidas degradações de $72 \pm 1\%$ e $75 \pm 2\%$ para $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e H_2O_2 , respectivamente, em 30 min de irradiação. Esses resultados destacam a melhoria na degradação média de COL, NTZ e SMX pelo uso combinado de H_2O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, como consequência da geração conjunta de radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$. O efeito desses radicais é confirmado pelos experimentos controle, pois foram obtidas degradações de $21 \pm 3\%$ (escuro) e $55 \pm 3\%$ (fotólise). Além disso, ocorreu uma degradação mais rápida com o uso da mistura de oxidantes em comparação com o HSO_5^- (25 min) para atingir o LQ, aumentando a capacidade de tratamento em 25 %. O melhor resultado do processo otimizado pode ser explicado pela maior energia necessária para clivar a ligação O-O na molécula de HSO_5^- (377 kJ/mol) em comparação com H_2O_2 (142 kJ/mol) e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (140 kJ/mol).

Contribuição dos radicais e avaliação de interferentes

Na presença de fenol, o processo otimizado atingiu $27 \pm 4\%$ de degradação dos compostos-alvo em 30 min de irradiação UVC. Esse desempenho é atribuído à fotólise, já que o fenol reage rapidamente com $\text{HO}^\bullet$ ($k = 6,6 \times 10^9$ M/s) e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($k = 8,8 \times 10^9$ M/s). Com 2-propanol (seletivo para $\text{HO}^\bullet$, $k = 1,9 \times 10^9$ M/s), a

degradação causada pela fotólise e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ foi de $56 \pm 3\%$. A diferença entre os ensaios com 2-propanol e fenol revelou que o $\text{SO}_4^{\bullet-}$ contribuiu com 29 % na eficiência total, enquanto a subtração da degradação obtida na ausência de sequestradores por aquela atingida com o uso do 2-propanol resulta na contrinuição do $\text{HO}^\bullet$ de 44%. Assim, o $\text{HO}^\bullet$ é a principal espécie de radical, o que pode ser explicado por sua maior concentração no meio reacional. Possíveis interferências de íons inorgânicos e ácido húmico foram avaliadas em solução aquosa contendo dos compostos-alvo, utilizando 28 μM de H_2O_2 e 16 μM de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Na ausência de íons a degradação ultrapassou 94 % (LQ) em 15 min, já na presença do íon sulfato (SO_4^{2-}) foi necessário 25 min para obter mesma eficiência. Com a interferência do cloreto (Cl^-) e do bicarbonato (HCO_3^-), o processo demandou 30 min para atingir o LQ. O ácido húmico, representando a matéria orgânica, causou forte interferência ($77 \pm 2\%$ em 30 min) devido às altas constantes cinéticas de reação com os radicais. A combinação de todos os interferentes resultou na pior eficiência ($69 \pm 3\%$), evidenciando o impacto negativo desses componentes na aplicação de POAs.

Testes de ecotoxicidade

A citotoxicidade, avaliada em células de *Allium cepa* pela taxa mitótica, indicando que o efluente terciário pode afetar negativamente a reprodução celular, porém após o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UVC}$, essa interferência cessou. Quanto à genotoxicidade, não houve diferenças entre a toxicidade antes e após o tratamento, permanecendo baixa. A fitotoxicidade foi avaliada pelo crescimento das raízes de *Lactuca sativa*. O efluente inibiu drasticamente o crescimento, mas após 10 min de tratamento, a inibição não foi mais observada. Em relação ao estresse oxidativo em *Eisenia andrei*, o tratamento reduziu a peroxidação lipídica em 31 %, e não houve efeito na carbonilação proteica.

Conclusões

O processo otimizado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UVC}$ obteve eficácia na degradação de CPEs e melhora da ecotoxicidade, podendo contribuir para a promoção de águas residuais mais seguras. Assim, apresenta potencial para estudos de ampliação de escala, fluxo contínuo e reúso na irrigação de lavouras, indo ao encontro das metas globais de sustentabilidade.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, CAPES e RELAM-UFU.

Referências

1. Marson et al., *Sci. Total Environ.* **2022**, 836, 155605-155623.
2. Costa et al., *Chem. Eng. Sci.* **2025**, 310, 121536-121543.
3. Costa et al., *J. Environ. Chem. Eng.* **2025**, 13, 116438-116446.